

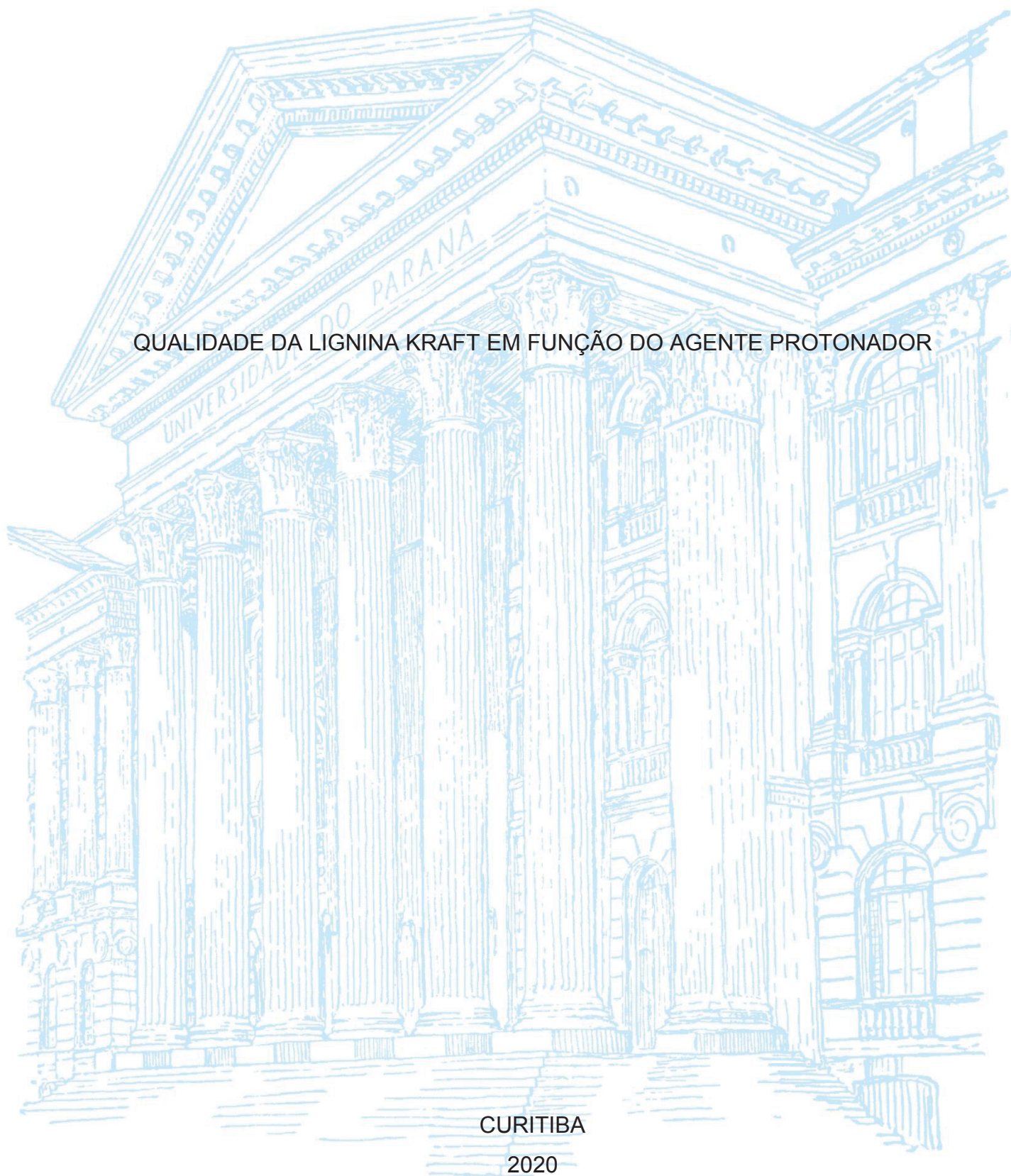
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ERALDO ANTONIO BONFATTI JÚNIOR

QUALIDADE DA LIGNINA KRAFT EM FUNÇÃO DO AGENTE PROTONADOR

CURITIBA

2020



ERALDO ANTONIO BONFATTI JÚNIOR

## QUALIDADE DA LIGNINA KRAFT EM FUNÇÃO DO AGENTE PROTONADOR

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências Florestais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela Inês Bolzón de Muniz

Coorientador: Prof. Dr. Umberto Klock

Coorientador: Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Ivan Venson

CURITIBA

2020

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Bonfatti Júnior, Eraldo Antonio

Qualidade da lignina kraft em função do agente protonador / Eraldo Antonio Bonfatti Júnior. - Curitiba, 2020.

115 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzón de Muñiz

Coorientadores: Prof. Dr. Umberto Klock

Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade; Ivan Venson

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.

Defesa: Curitiba, 19/10/2020.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Lignina - Qualidade. 2. Madeira - Química. 3. Polpação alcalina por sulfato. 4. Biopolímeros. 5. Polímeros. 6. Teses. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés. II. Klock, Umberto. III. Andrade, Alan Sulato. IV. Venson, Ivan. V. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. VI. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.813



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
FLORESTAL - 40001016015P0

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ERALDO ANTONIO BONFATTI JÚNIOR** intitulada: **QUALIDADE DA LIGNINA KRAFT EM FUNÇÃO DO AGENTE PROTONADOR**, sob orientação da Profa. Dra. **GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Outubro de 2020.

Assinatura Eletrônica

20/10/2020 10:44:50.0

GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

20/10/2020 19:47:34.0

MAGNOS ALAN VIVIAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica

19/10/2020 20:41:19.0

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/10/2020 09:38:03.0

FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/10/2020 21:51:57.0

JOAQUIM CARLOS GONCALEZ  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA)

Ao meu tio Mário José de Paula *in memoriam*.

## **AGRADECIMENTOS**

Na sua obra “Como escrever uma tese” o filósofo e escritor italiano Umberto Eco recomenda que o orientador não apareça nos agradecimentos, pois, quaisquer orientações e ajudas dele não é mais do que o dever desta função. Eu finalizo o meu doutorado muito satisfeito com a atuação do meu comitê de orientação, portanto registro aqui a minha discordância ao renomado filósofo e expresso minha gratidão à professora Dra. Graciela Inês Bolzón de Muniz e aos professores Dr. Umberto Klock, Dr. Alan Sulato de Andrade e Dr. Ivan Venson por toda confiança e ajuda que me foi dada.

Agradeço a toda assistência da minha companheira Elaine Cristina Lengowski, seus conhecimentos científicos e apoio afetivo permanente foram fundamentais para a conclusão desta tese.

Quero agradecer também à minha colega de laboratório Bruna Mulinari Cabral por me ajudar na precipitação ácida da lignina, e pela amizade. Duas pessoas foram muito importantes para a qualidade técnica desse trabalho, a Dr<sup>a</sup>. Eliane Lopes da Silva que, além de revisar à minha tese, foi fonte de conhecimento para quase todos os desafios químicos que enfrentei e o meu amigo Rudson de Oliveira que me guiou nas construções dos modelos estatísticos. Ao colega Victor Cremonez, que após convívio, conversas, críticas, parcerias e incentivo o considero um grande amigo. Agradeço também ao meu amigo Giuliano Ferreira Pereira, exemplo de tranquilidade.

Agradeço aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Mato Grosso, Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos e Dr. Adriano Buzutti de Siqueira, por viabilizarem às análises térmicas e de FTIR do meu material.

Agradeço aos meus pais por apoiar as direções profissionais que escolhi seguir.

E por fim, o meu agradecimento à Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Vivemos um momento em que o governo federal brasileiro, que deveria apoiar e financiar o ensino público superior, se declarou inimigo das universidades públicas, frente a isso os gestores da UFPR traçam uma luta inspiradora pela manutenção da universidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Se eu vi mais longe,  
foi por estar sobre ombros de gigantes”*  
Isaac Newton



## RESUMO

A lignina, um polímero formado por estruturas de fenil propano, e constitui um componente fundamental da biomassa lignocelulósica, sendo o segundo composto de maior abundância na natureza e o principal coproduto do setor celulósico. A ideia de utilizar a lignina como insumo para produtos de maior valor agregado vem ganhando projeção pois se trata de um material natural, biodegradável, renovável e adequado para substituir compostos fósseis na produção de bens de consumo. O isolamento da lignina do licor negro pode ser realizado por ultrafiltração e precipitação ácida, sendo essa última a metodologia mais usada atualmente. Na precipitação ácida o ácido sulfúrico é a principal fonte de prótons, por esse reagente já ser usado na indústria de celulose e papel e pela falta de conhecimento do efeito de outros ácidos na obtenção e nas características da lignina. Apesar dessa importância, e da existência de técnicas de obtenção, o aproveitamento da lignina ainda é limitado, fazendo com que sua principal utilização seja a queima direta para produção de energia. Considerando essa oportunidade, este trabalho avaliou a qualidade das ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. isoladas por precipitação ácida. A produção do licor negro se deu por meio de processo kraft convencional de batelada em condições estabelecidas para se obter polpas celulósicas com taxa de deslignificação próximas às das indústrias. A precipitação ácida foi conduzida considerando três temperaturas (30, 50 e 70°C), quatro faixas de pH (2, 4, 6 e 8) e dois agentes protonadores (ácido sulfúrico e ácido clorídrico), culminando em quatro conjuntos de 12 tratamentos em delineamento fatorial, totalizando em 48 tratamentos distintos. Para qualquer ácido e para qualquer tipo de licor negro o maior rendimento de precipitação foi encontrado a 30°C e pH 4; entre os agentes protonadores o ácido sulfúrico foi o que promoveu o maior rendimento. Nessas ligninas de maior rendimento avaliou-se o teor de hidroxilas (totais, fenólicas e alifáticas), morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), constituição química elementar por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), qualidade energética através do Poder Calorífico Superior (PCS) e teor de cinzas, características térmicas por Análise Termogravimétrica e sua derivada (TGA/DTG) e Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); as diferenças espectrais foram avaliadas por meio da Colorimetria no sistema CIELab, Espectroscopia no Visível (VIS), Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIRS) e Espectroscopia no Infravermelho Médio com transformada de Fourier (FTIR). O agente protonador influenciou no teor de hidroxilas alifáticas da lignina kraft de *Pinus* spp., sendo maior na presença de ácido sulfúrico. A utilização do ácido sulfúrico reduziu a presença de enxofre, diminui o teor de cinzas, garantiu maior temperatura máxima de trabalho e de transição vítrea e maior teor de material carbonáceo. O ácido clorídrico, por sua vez foi responsável pela maior presença de carbono. Foram encontradas influência do agente protonador nas análises espectrais, destacando as diferenças nas cores das ligninas e a separação dos espectros VIS e NIR pela análise de componentes principais (PCA). A análise FTIR mostrou diferenças claras entre as estruturas moleculares em relação à fonte de madeira, em função do agente protonador foi observado a presença de água livre em ligninas precipitadas com ácido clorídrico. Além do maior rendimento, o ácido sulfúrico promove menor sujidade de enxofre, menor teor de cinzas e maior temperatura de trabalho, sendo o mais indicado para obtenção de lignina kraft.

Palavras-chave: Biorrefinaria. Polpa e Papel. Madeira. Licor Negro. Biopolímero.



## ABSTRACT

The lignin, a polymer formed by structures of phenyl propane, and constitutes a fundamental component of lignocellulosic biomass, being the second compound of greater abundance in nature and the main co-product of the cellulosic sector. The idea of using lignin as an input for products with greater added value is gaining projection because it is a natural material, biodegradable, renewable and suitable to replace fossil compounds in the production of consumer goods. The isolation of lignin from black liquor can be performed by ultrafiltration and acid precipitation, the latter being the methodology most used today. In acid precipitation sulfuric acid is the main source of protons, because this reagent is already used in the pulp and paper industry and because of the lack of knowledge of the effect of other acids in the obtaining and characteristics of lignin. Despite this importance, and the existence of obtaining techniques, the use of lignin is still limited, making its main use the direct burning for energy production. Considering this opportunity, this work evaluated the quality of the kraft lignins of *Eucalyptus* spp. and *Pinus* spp. isolated by acid precipitation. The production of the black liquor was carried out by means of a conventional batch kraft process under established conditions to obtain cellulose pulps with a delignification rate close to those of the industries. The acid precipitation was conducted considering three temperatures (30, 50 and 70°C), four pH ranges (2, 4, 6 and 8) and two protonating agents (sulfuric acid and hydrochloric acid), culminating in four sets of 12 treatments in factor design, totaling 48 different treatments. For any acid and for any type of black liquor the highest precipitation yield was found at 30°C and pH 4; among the protonating agents sulfuric acid was the one that promoted the highest yield. In these lignins of higher yield the hydroxyl content (total, phenolic and aliphatic), morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM), elementary chemical constitution by Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), energy quality through Superior Calorific Power (PCS) and ash content, thermal characteristics by Thermogravimetric Analysis and its derivative (TGA/DTG) and Differential Scanning Calorimetry Analysis (DSC) were evaluated; spectral differences were evaluated by Colorimetry in CIELab system, Visible Spectroscopy (VIS), Near Infrared Spectroscopy (NIRS) and Fourier Transform Medium Infrared Spectroscopy (FTIR). The protonator agent influenced the aliphatic hydroxyl content of *Pinus* spp. lignin kraft, being higher in the presence of sulfuric acid. The use of sulfuric acid reduced the presence of sulfur, decreased the ash content, ensured a higher maximum working and glass transition temperature and a higher content of carbonaceous material. Hydrochloric acid, in turn, was responsible for the greater presence of carbon. The influence of the protonator agent on spectral analysis was found, highlighting the differences in the colors of the lignins and the separation of the VIS and NIR spectra by the analysis of main components (PCA). The FTIR analysis showed clear differences between the molecular structures in relation to the wood source, depending on the protonator agent the presence of free water was observed in lignins precipitated with hydrochloric acid. Besides the higher yield, sulphuric acid promotes less sulphur dirt, lower ash content and higher working temperature, being the most indicated to obtain kraft lignin.

Keywords: Biorefinery. Pulp and Paper. Wood. Black liquor. Biopolymer.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO LICOR NEGRO.	21
FIGURA 2 - VISÃO GERAL DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO KRAFT. ....	22
FIGURA 3 - LINHA DE FIBRAS KRAFT E AS POSSIBILIDADES DE BIORREFINARIA. ....	26
FIGURA 4 - REAÇÃO DA PROTONAÇÃO DA LIGNINA EM MEIO ÁCIDO. ....	27
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO LIGNOBOOST™. ....	28
FIGURA 6 - FENIL PROPANO, ESTRUTURA BÁSICA DA LIGNINA. ....	30
FIGURA 7 - ÁLCOOIS PRECURSORES DA LIGNINA. ....	30
FIGURA 8 - PRINCIPAIS LIGAÇÃO INTERMOLECULARES PRESENTES NA LIGNINA. ....	31
FIGURA 9 - POSSÍVEIS GRUPOS FUNCIONAIS DA LIGNINA. ....	32
FIGURA 10 - MODELO ESTRUTURA DE LIGNINA DE MADEIRA DE FOLHOSAS. .....	33
FIGURA 11 - MODELO ESTRUTURAL DA LIGNINA DA MADEIRA DE CONÍFERAS. ....	34
FIGURA 12 - CORTE TRANSVERSAL DE UMA MICROFIBRILA. ....	35
FIGURA 13 - DIAGRAMA DA ORGANIZAÇÃO DAS CAMADAS DA ULTRA ESTRUTURA CELULAR VEGETAL. ....	36
FIGURA 14 - ESTRUTURA QUÍMICA DAS PRINCIPAIS LIGNINAS EXTRAÍDAS POR PROCESSOS INDÚSTRAIS. ....	37
FIGURA 15 - DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA E SEUS VOLUMES COMERCIALIZADOS. ....	40
FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DAS METODOLOGIAS PROPOSTAS NESSE ESTUDO. ....	49
FIGURA 17 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS QUATRO GRUPOS DO DELINEAMENTO FATORIAL PARA A EXTRAÇÃO DA LIGNINA. ....	55
FIGURA 18 - VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA FRENTE ÀS CURVAS ALCALINAS DO COZIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO. ....	64
FIGURA 19 - GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE REFERENTES AOS RENDIMENTOS EM PORCENTAGEM DOS QUATRO GRUPOS DE TRATAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA. ....	68

FIGURA 20 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE <i>Eucalyptus</i> spp. PRECIPITADA COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	74
FIGURA 21 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE <i>Eucalyptus</i> spp. PRECIPITADA COM HCl.	75
FIGURA 22 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE <i>Pinus</i> spp. PRECIPITADA COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	76
FIGURA 23 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE <i>Pinus</i> spp. PRECIPITADA COM HCl.	77
FIGURA 24 - TERMOGRAMAS DAS LIGNINAS KRAFT EM ATMOSFERA OXIDATIVA (AR).	80
FIGURA 25 - TERMOGRAMAS DAS LIGNINAS KRAFT EM ATMOSFERA INERTE (N <sub>2</sub> ).	82
FIGURA 26 - CURVAS DSC DAS LIGNINAS KRAFT.	84
FIGURA 27 - POSICIONAMENTO DAS CORES NO SISTEMA CIXYZ.	85
FIGURA 28 - CURVAS DE REFLECTÂNCIA VIS DAS LIGNINAS KRAFT.	86
FIGURA 29 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DOS ESPECTROS VIS COLETADOS.	86
FIGURA 30 - ESPECTROS NIR MÉDIOS DAS LIGNINAS KRAFT.	88
FIGURA 31 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESPECTROS NIR COLETADOS.	88
FIGURA 32 - GRÁFICO DE LOADINGS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DAS LIGNINAS KRAFT ESTUDADAS.	89
FIGURA 33 - ESPECTROS FTIR DAS LIGNINAS ESTUDADAS.	91

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TEOR DE LIGNINA DAS PRINCIPAIS MADEIRAS UTILIZADAS NO MUNDO PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA. ....	37
TABELA 2 - CONDIÇÕES DA POLPAÇÃO KRAFT. ....	52
TABELA 3 - PARÂMETROS DETERMINADOS NAS POLPAS. ....	53
TABELA 4 - VALORES DE DENSIDADE BÁSICA E APARENTE DAS MADEIRAS ESTUDADAS. ....	61
TABELA 5 - DIMENSÕES MÉDIAS DAS FIBRAS E TRAQUEÍDES DAS MADEIRAS ESTUDADAS. ....	62
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MADEIRAS ESTUDADAS. ....	63
TABELA 7 - MODELO AJUSTADO PARA DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA POR REGRESSÃO. ....	64
TABELA 8 - RESULTADOS DO PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO. ....	65
TABELA 9 - MODELO AJUSTADO PARA DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS EM PORCENTAGEM DOS QUATRO GRUPOS DE TRATAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA. ....	67
TABELA 10 - SIGNIFICÂNCIAS DOS PARÂMETROS PRESENTES NA REGRESSÃO DOS RENDIMENTOS EM PORCENTAGEM DOS QUATRO GRUPOS DE TRATAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA. ....	67
TABELA 11 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DO RENDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA PARA CADA GRUPO DE TRATAMENTOS. ....	70
TABELA 12 - RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS (pH 4 a 30°C). ....	71
TABELA 13 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICAS DOS TEORES DE HIDROXILAS. ....	72
TABELA 14 - RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO PODER CALORÍFICO E DO TEOR DE CINZAS. ....	79
TABELA 15 - RESULTADOS DOS RESÍDUOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS. ....	83
TABELA 16 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA COLORIMETRIA DAS LIGNINAS KRAFT. ....	84

TABELA 17 - DIFERENÇAS DAS CORES ENTE AS LIGNINAS KRAFT.....	85
TABELA 18 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS VIBRACIONAS NIR DAS LIGNINA KRAFT. ....	90
TABELA 19 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS VIBRACIONAS FTIR DAS LIGNINA KRAFT. ....	93

## LISTA DE SIGLAS

a\* – Coordenada cromática verde-vermelho  
a.s. – Massa absolutamente seca  
AAA – Álcali ativo aplicado  
AAC – Álcali ativo consumido  
AAR – Álcali ativo residual  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ABR – Aquatic Biorefineries  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de Alumínio  
ANOVA – Análise de Variância  
arctan – arco tangente  
b\* – Coordenada cromática azul-amarelo  
C\* – Saturação da cor  
CaO – Óxido de Cálcio  
CBR – Conventional biorefineries  
CEL – Cellulolytic Enzyme Lignin  
CEM – Consumo específico de madeira  
CH<sub>3</sub>COOH – Ácido Acético  
Cl<sup>-</sup> – Ânion Sulfeto  
D – Diâmetro do lúmen  
dA – Densidade Aparente  
dB – Densidade básica  
dms – Diferença mínima significativa  
DSC – Análise de varredura diferencial  
DTG – Derivada da curva termogravimétrica  
E – Espessura da parede da fibra  
EDS – Espectroscopia de dispersão de energia  
EMAL – Enzymatic Mild Acidolysis Lignin  
ET – Teor de extrativos totais  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de Ferro  
FP – Fração parede  
FTIR – Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier  
G – Álcool coníferílico



GBR – Green biorefineries  
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo  
GS – Massa específica da substância madeira  
H – Álcool p-cumarílico  
h – Ângulo de matiz ou tonalidade  
 $\text{H}_2\text{SO}_3$  – Ácido Sulfuroso  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Ácido Sulfúrico  
Holo – Teor de holocelulose  
IAWA – International Association of Wood Anatomists  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry  
KOH – Hidróxido de Potássio  
L – Largura da parede  
 $L^*$  – Luminosidade  
LCFBR – Ligno Cellulosic Feedstock Biorefineries  
LI – Teor de lignina insolúvel em ácido  
LiOH – Hidróxido de Lítio  
LKEC – Lignina kraft de Eucalyptus spp. precipitada com ácido clorídrico  
LKES – Lignina kraft de Eucalyptus spp. precipitada com ácido sulfúrico  
LKPC – Lignina kraft de Pinus spp. precipitada com ácido clorídrico  
LKPS – Lignina kraft de Pinus spp. precipitada com ácido sulfúrico  
LS – Teor de lignina solúvel em ácido  
LT – Teor de lignina total  
Mas – Massa absolutamente seca de cavacos  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
Mn – Peso molecular médio  
Ms – Massa saturada de cavacos  
MSC – Correção de espalhamento de luz  
MWL – Milled Wood Lignin  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – Carbonato de Sódio  
 $\text{Na}_2\text{S}$  – Sulfeto de Sódio  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – Sulfito de Sódio  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – Sulfato de Sódio  
NaCl – Cloreto de Potássio  
 $\text{NaHSO}_3$  – Bissulfito de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NIR – Near Infrared

NIRS – Espectroscopia no infravermelho próximo

OH – Grupos Hidroxila

OH<sup>-</sup> – Íons Hidroxila

PC-1 – Componente principal 1

PC-2 – Componente principal 2

PCA – Análise de componentes principais

PCS – Poder calorífico superior

PL – Pyrolysis Lignin

R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação

RD – Rendimento depurado

RP – Rendimento da precipitação

S – Álcool sinapílico

S.A. – Sociedade anônima

SCAN – Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee

SENAIS – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SEL – Steam Explosion Lignin

-SH – Radical Sulfidrila

SiO<sub>2</sub> – Sílica

SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> – Ânion Sulfato

STA – Massa dos sólidos totais presentes

T – Massa da tara do tubo de ensaio

TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry

TCBR – Thermo Chemical Biorefineries

Te – Temperatura de ebulição

TG – Curva termogravimétrica

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termo gravimétrica

Tk – Temperatura de cristalização

Tm – Temperatura de fusão

TPCBR – Two Platform Concept Biorefineries

TSP – Massa da tara do tubo de ensaio e dos sólidos precipitados

tss odt<sup>-1</sup> – Teor de sólidos gerados por tonelada absolutamente seca de polpa

Va – Volume aparente dos cavacos secos

VIS – Espectroscopia no visível

WCBR – Whole Crop Biorefineries

$\Delta a^*$  – Diferença na coordenada cromática verde-vermelho

$\Delta b^*$  – Diferença na coordenada cromática azul-amarelo

$\Delta E$  – Diferença entre cores

$\Delta L^*$  – Diferença na luminosidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 OBJETIVOS .....	18
1.1.1 Objetivo geral .....	18
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>19</b>
2.1 POLPAÇÃO KRAFT E LICOR NEGRO .....	19
2.2 BIORREFINARIA .....	23
2.3 FRACIONAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	26
2.4 LIGNINA .....	29
2.4.1 Estrutura química .....	29
2.4.2 Ligninas comerciais e perspectiva de uso .....	38
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA E DA LIGNINA .....	43
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
3.1 MATERIAL .....	48
3.2 MÉTODOS .....	48
3.2.1 Classificação dos cavacos .....	49
3.2.2 Caracterização tecnológica das madeiras.....	49
3.2.2.1 Densidade básica da madeira .....	50
3.2.2.2 Dimensões das fibras e traqueídes .....	50
3.2.2.3 Química da madeira .....	51
3.2.3 Polpação kraft .....	51
3.2.4 Produção de licor negro .....	52
3.2.5 Extração da lignina kraft.....	54
3.2.6 Preparo das ligninas.....	56
3.2.7 Caracterização das ligninas kraft .....	56
3.2.7.1 Determinação de grupos hidroxila .....	56
3.2.7.2 Morfologia e composição química elementar .....	57
3.2.7.3 Poder calorífico superior (PCS) e teor de cinzas .....	57
3.2.7.4 Propriedades térmicas.....	57
3.2.7.5 Colorimetria e espectroscopia no visível (VIS) .....	58
3.2.7.6 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS).....	59
3.2.7.7 Espectroscopia no infravermelho médio (FTIR) .....	60

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>61</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS MADEIRAS	61
4.1.1 Densidade básica e aparente	61
4.1.2 Dimensões das fibras e traqueídes	62
4.1.3 Química da madeira	62
4.2 POLPAÇÃO KRAFT	63
4.3 RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA	66
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT DOS MAIORES RENDIMENTOS	72
4.4.1 Determinação dos grupos hidroxila	72
4.4.2 Morfologia e composição química elementar	73
4.4.3 Poder calorífico superior (PCS) e teor de cinzas	79
4.4.4 1 Propriedades térmicas	80
4.4.5 Colorimetria e espectroscopia no visível (VIS)	84
4.4.6 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)	87
4.4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	90
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O termo biorrefinaria faz analogia a técnica de refinação para fracionamento do petróleo, contudo ao invés da substância fóssil a matéria-prima é a biomassa, especialmente a de origem vegetal. Não será a curto prazo que o petróleo perderá o posto de principal insumo utilizado pela humanidade, mas certamente essa substituição acontecerá por meio da biorrefinaria, pois já é vislumbrado que a partir da biomassa vegetal pode-se produzir substitutos para qualquer derivado petrolífero, além de produtos à base de carboidratos que não podem ser obtidos do petróleo.

Para a utilização otimizada da biomassa se faz necessário o fracionamento, portanto a biorrefinaria não se trata apenas de um processo, mas sim de vários processos que, combinados ou não, buscam obter frações mais puras possíveis dos constituintes químicos da parede celular vegetal: celulose, hemiceluloses e lignina. Em alguns casos também há interesse na separação e manufatura dos extrativos da biomassa.

É esperado que, por meio do fracionamento da biomassa, a madeira utilizada na produção de celulose seja aproveitada para a produção de lignina, etanol de segunda geração, bioplásticos, nanocelulose, biocombustíveis, óleos e outros produtos químicos. Assim, a madeira também será matéria-prima para segmentos como as indústrias de polímeros, automobilística, farmacêutica, química, cosmética, têxtil, alimentícia, aeronáutica e energética. O fracionamento não é simples, mas a indústria de polpa celulósica já separa boa parte da lignina da madeira durante a solubilização da lamela média para individualização das fibras.

O processo kraft que utiliza hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) como agentes deslignificantes é o mais usado no mundo para a produção de polpa celulósica. O principal resíduo desse processo é o licor negro residual, que tem em sua composição considerável fração da madeira solubilizada, principalmente a lignina, e compostos químicos residuais do processo de polpação. O destino desse líquido é o sistema de recuperação química e energética, contudo a retirada de uma pequena parte de licor negro não causa impactos negativos no sistema de recuperação e possibilita o aproveitamento da lignina para outros fins.

A lignina é um biopolímero bastante conhecido, pois é resíduo do setor celulósico e sulcroalcooleiro e trata-se da principal fonte renovável de estruturas aromáticas. Apesar de familiarizada na indústria de conversão da biomassa vegetal é



ainda sub utilizada e pouco explorada. A sua solubilidade parcial em água, sua complexa estrutura química, sua natureza não fermentável e sua dificuldade de isolamento são os principais desafios para o seu amplo uso industrial.

Estudos recentes já mostraram o potencial da lignina como matéria-prima para vários produtos de maior valor agregado, podendo destacar o reforço de polímeros, aditivos para adesivos, aditivos para cimento e argamassa, depressor mineral, fibras de carbono, nanotubos de carbono, vanilina, cerâmicas, biocidas agrícolas, hidrogel, aerogel e até mesmo aplicações biomédicas devido sua atividade antibiótica e antioxidante (MENDONÇA et al., 2017; MAGALHÃES et al., 2019; TORRES et al., 2020; ). Contudo menos de 2% de toda a lignina produzida pelo setor celulósico é destinada a um uso diferente do de recuperação energética (BAJWA et al., 2019). As principais empresas que já exploram a lignina kraft são as norte americanas Ingevity, Domtar, Meadwestvaco e Liquid Lignin Company, a canadense West Fraser, a finlandesa Stora Enso, a sueca RISE LignoDemo AB e a brasileira Suzano (TORRES et al., 2020).

O Brasil se destaca no setor mundial de celulose e papel por produzir madeira com muita eficiência a baixo custo, pela liderança na produção polpa celulósica branqueada de fibra curta, por produzir celulose branqueada com o mais baixo uso de reagentes químicos à base de cloro e por ter as maiores linhas de fibras do mundo, além de ser o player global dos maiores investimentos da área dos próximos anos. Apesar de todo esse destaque a lignina, que é o principal coproduto do setor, tem seu uso limitado à geração de energia no sistema de recuperação.

A biorrefinaria chega no setor para transformar uma indústria de polpa celulósica em uma indústria de bioprodutos à base de madeira, todavia essa mudança não será repentina apesar que algumas empresas já se interessaram por ela. Pode-se considerar que os carboidratos da madeira já foram intensamente estudados e a nanotecnologia ainda os mantém como protagonistas, contudo a natureza fenólica da lignina pode colocá-la como a principal fonte de renda deste novo conceito industrial, uma vez que serve de insumo para produtos mais bem valorados do que os oriundos dos carboidratos.

A justificativa dessa pesquisa vem das oportunidades de utilização da lignina kraft, somadas a alta disponibilidade desse polímero no Brasil, fazendo-se necessário mais estudos técnicos sobre as características da lignina kraft brasileira.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o rendimento e as características das ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. por meio de dois agentes protonadores na precipitação ácida.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram traçados:

Avaliar as características tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.;

Avaliar o desempenho das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. frente ao processo kraft de polpação;

Avaliar o uso do ácido sulfúrico e ácido clorídrico como protonadores para a precipitação da lignina;

Avaliar o efeito da temperatura (30, 50 e 70°C) e do pH (8, 6, 4 e 2) no rendimento da precipitação da lignina;

Avaliar a qualidade da lignina precipitada a partir do licor negro obtido do cozimento kraft das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. a partir de suas propriedades químicas, físicas, energéticas, morfológicas, térmicas e espectrais.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 POLPAÇÃO KRAFT E LICOR NEGRO

A produção de polpa celulósica pode ocorrer por processos que utilizam diferentes fontes de energia, como a mecânica, térmica e química ou a combinação destas. Apesar da grande diversidade de processos de polpação, os que utilizam energia química em pH alcalino são os mais comuns. Sendo o processo kraft mais conhecido e utilizado no mundo, desenvolvido pelo químico alemão Carl F. Dahl em 1879 (HU; ZHANG; LEE, 2018), patenteado em 1884 (SMOOK, 2016), e hoje é responsável pela produção de 90% de toda a polpa celulósica produzida no mundo (OLIVEIRA; MATEUS; SANTOS, 2018).

O processo kraft é resultado da evolução do processo soda, que tem como reagentes o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), e objetiva dissolver a lamela média pela remoção da lignina provocando a individualização das fibras (LENGOWSKI et al., 2019), para tanto, cavacos de madeira são processados em digestores pressurizados e aquecidos com o licor de cozimento.

Por ser adaptável a diferentes fontes de fibras lignocelulósicas (SENAI, 2018), por produzir polpas celulósicas de alta qualidade e branqueabilidade (LENGOWSKI et al., 2019) e, principalmente, por ser de ciclo fechado de recuperação química e energética (GAVRILESCU, 2008; BAJPAI, 2018) o processo kraft se estabeleceu mundialmente no setor de celulose e papel. Contudo esse processo apresenta algumas desvantagens, como a baixa eficiência na conversão de madeira em polpa celulósica quando comparado aos processos mecânicos e termomecânicos (SMOOK, 2016), custos elevados de implantação, manutenção e operação de uma planta industrial (DIESEN, 2007) e o forte odor desagradável causado pelas emissões de mercaptanas (CHAGAS; WOLSKI; VIEIRA, 2019), que são compostos organossulfurados que contém um grupo –SH ligado a um átomo de carbono (–C–S–H ou R–S–H, sendo que R representa qualquer grupo de átomos contendo carbono, como os alcanos e alcenos) (CREMLYN, 1996).

Em processos químicos de polpação a carga de reagentes e o rendimento são inversamente proporcionais, isso é devido aos compostos utilizados não serem totalmente específicos para a lignina, reagindo, também, com os carboidratos da madeira e, conseqüentemente, diminuindo o rendimento do processo. Nesse sentido,

a adição de sulfeto de sódio ao processo soda de polpação foi um grande marco inovador, pois proporcionou ganhos significativos de rendimento, uma vez que esse sal é seletivo e reage apenas com as estruturas da lignina (GOMIDE, 1979).

O grau de deslignificação da polpa celulósica é determinado pelo número kappa, que expressa o teor de lignina residual presente na polpa celulósica após o cozimento (TAPPI, 2013), é o principal parâmetro de controle de processo e depende da qualidade da madeira, carga alcalina, tempo e temperatura de cozimento (SEGURA et al., 2016).

O conhecimento prévio da qualidade da madeira pode indicar a pré-disposição da matéria-prima para um determinado tipo de papel, além de ajudar no processo de polpação (GONÇALEZ et al., 2014), pois, apesar do processo kraft ser aplicável a quaisquer fontes de fibra celulósica, os parâmetros operacionais precisam de ajustes para alcançar a taxa de deslignificação idealizada. Uma característica da madeira relevante para o controle do processo de polpação é a densidade básica (CREMONEZ et al., 2019), de modo que a fase de impregnação possa ser modificada para que se tenha sucesso na polpação de acordo com a densidade da madeira.

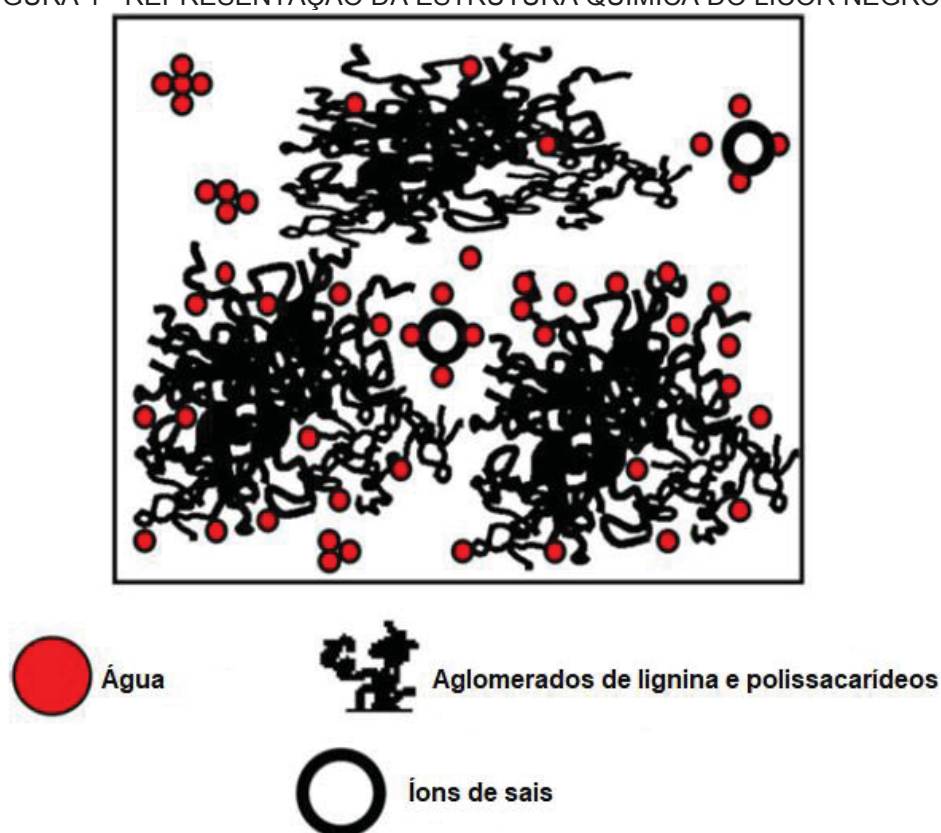
A carga alcalina aplicada é proporcional à massa de madeira no digestor, objetivando um pré-determinado número kappa (LENGOWSKI et al., 2019). O aumento da carga alcalina aumenta a taxa de deslignificação com consequente queda do número kappa (ALMEIDA, 2003), contudo esse aumento pode provocar a fragmentação de fibras, redução no rendimento e na viscosidade da polpa celulósica (EK et al., 2001), parâmetros esses correlacionados com as propriedades físico-mecânicas do papel (ROBUSTI et al., 2014; BAJPAI, 2018).

Em estudo sobre a cinética do processo kraft Vroom (1957) chegou na taxa de deslignificação e, integrando essa taxa com o tempo de cozimento, criou o fator H, que combina tempo e temperatura em um único parâmetro, que até hoje é usado como ferramenta de controle operacional nas indústrias produtoras de celulose (SEGURA et al., 2019). Esse parâmetro foi projetado para predizer o tempo ou a temperatura do processo para alcançar o número kappa desejado, contudo, sua funcionalidade só é válida quando os outros parâmetros de controle como a carga alcalina, sulfidez e relação licor:madeira são mantidos constantes (SIXTA, 2006; BAJPAI, 2018).

Basicamente o processo de polpação tem dois produtos principais. a polpa celulósica propriamente dita e o licor negro, que é o principal resíduo da indústria. Esse licor negro é composto por produtos químicos residuais do processo como o

carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), entre outros, e por compostos oriundos da solubilização da madeira (SENAI, 2018). Proporcionalmente a fração inorgânica do licor negro varia entre 18 a 25% enquanto a orgânica varia de 75 a 82% (WALLBERG; LINDE; JONSSON, 2006). A Figura 1 mostra uma representação da estrutura química do licor negro, que compreende aglomerados de lignina e polissacarídeos e íons de sais em meio aquoso.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO LICOR NEGRO.



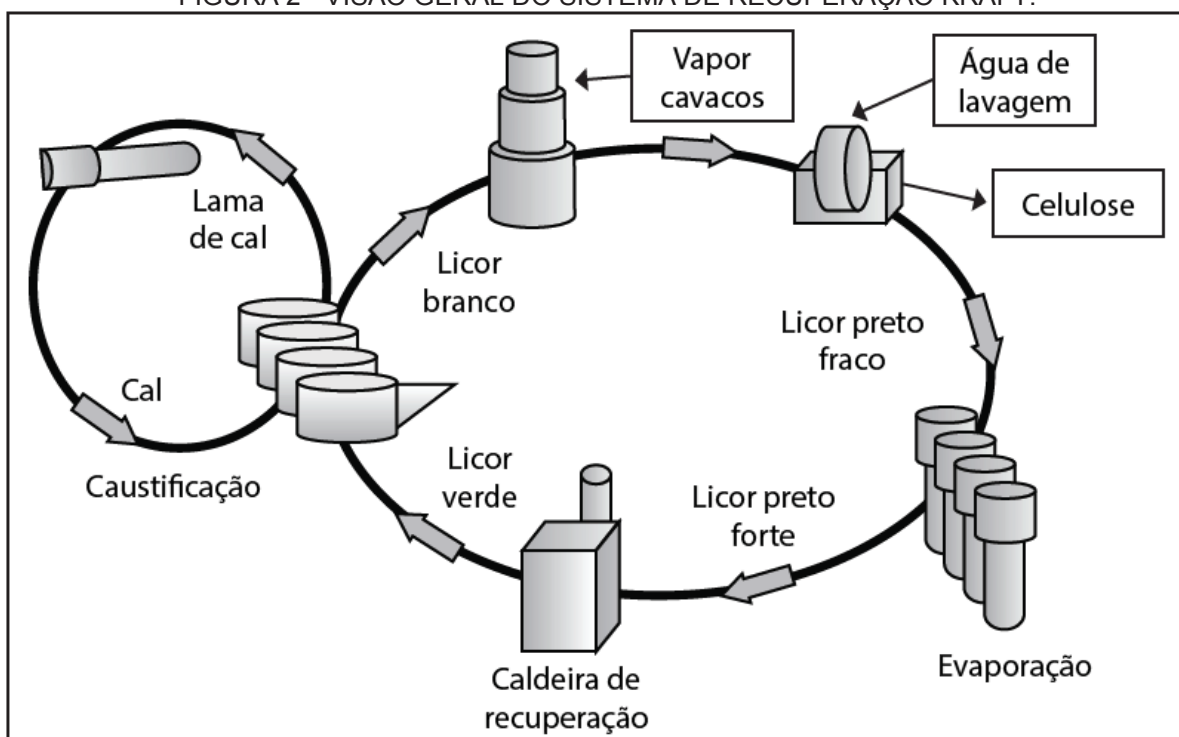
FONTE: CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS (2009).

O desempenho do cozimento é avaliado pelo seu rendimento, que é a relação entre a massa de polpa celulósica após o processo e a massa de cavacos utilizada na polpação em porcentagem. Ao buscar número kappa  $18 \pm 0,5$  na polpação kraft de vários materiais genéticos diferentes do gênero *Eucalyptus* spp., Gomide et al. (2005) encontraram valores de rendimento que variaram de 49,3 a 57,6%, já Bonfatti Júnior et al. (2019a) encontraram rendimento de 49,4% para a produção de polpa celulósica com número kappa de  $55 \pm 2$  a partir da madeira de *Pinus taeda*. Em média a produção

de fibras a partir da madeira tem rendimento abaixo de 50% (KUMANIAEV et al., 2020), portanto pode-se considerar que uma grande parte da madeira, por vezes a maior, está dissolvida no licor negro.

A polpa celulósica pode ser branqueada e utilizada na produção de papéis *tissue* para fins absorventes, papéis de imprimir e de escrever, ou pode ser convertida sem branqueamento em papéis para a produção de embalagens, já o licor negro tem como destino o sistema de recuperação energético e químico da planta industrial, representado na Figura 2. Esse sistema é responsável pela viabilidade econômica do processo kraft de polpação, pois consegue recuperar cerca de 90% dos reagentes químicos presentes no licor negro além de converter a energia liberada pela queima das substâncias orgânicas em vapor d'água condensado ou em eletricidade (DIESEN, 2007).

FIGURA 2 - VISÃO GERAL DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO KRAFT.



FONTE: Figueirêdo (2009).

O licor residual descarregado ao final do cozimento é chamado de licor negro fraco, pois contém baixo teor de sólidos, devido à separação do licor negro da polpa por lavagem, sendo impossível de ser queimado na caldeira. Logo, o primeiro passo é aumentar o teor de sólidos através de evaporação, e então o licor negro fraco que



tem teor de sólidos por volta de 15 a 18% passa a ter entre 64 e 75% e recebe o nome de licor negro forte, pronto para ser queimado (ANDREUCCETTI, 2010).

Na caldeira de recuperação a temperatura de trabalho pode chegar até 1150°C (SENAI, 2018), nessa etapa o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) é reduzido em sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), assim o primeiro reagente químico do processo é recuperado utilizando o carbono proveniente da pirólise dos compostos orgânicos como agente redutor (SILVA et al., 2008). Resultante do processo de queima em alta temperatura o *smelt*, que é rico em sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), fica no leito da caldeira até ser hidratado formando uma solução denominada licor verde (ALVES et al., 2015).

Para que o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) presente no licor negro seja convertido em hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) promove-se uma reação simples de caustificação pela adição de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) (SENAI, 2018). Com a recuperação do último reagente tem-se o licor branco de cozimento, que é novamente utilizado no processo kraft de polpação (ALVES et al., 2015).

Durante muito tempo o sistema de recuperação foi o único destino do licor negro, contudo as possibilidades de se extrair a fração orgânica (lignina, polissacarídeos e extrativos) e convertê-la em produtos de maior valor agregado impulsionou o desenvolvimento de técnicas dentro do conceito de biorrefinaria.

## 2.2 BIORREFINARIA

Biorrefinaria pode ser definida como um processo ou uma combinação de processos de conversão de biomassa em vários outros produtos de maior valor agregado, incluindo combustíveis, energia, compostos químicos, adesivos, fármacos e materiais (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013; MUSSATTO; DRAGONE, 2016; GOUVÊA; CARVALHO; CARNEIRO, 2018; GONZÁLEZ; BUSTILLOS, 2019). Trata-se da aplicação do conceito de refinaria de petróleo que produz gasolina, óleo diesel, óleos lubrificantes, gás liquefeito de petróleo (GLP), produtos asfálticos, querosene, polímeros e compostos fenólicos, porém partindo de biomassa (CHERUBINI, 2010; SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013).

Ree; Annevelink (2007) classificaram os processos de conversão de biomassa em sete grupos distintos:

- a) Biorrefinaria Convencional (*Conventional biorefineries* - CBR): utiliza tecnologias tradicionais para processamento da biomassa obtendo diferentes *commodities*, as atuais usinas de açúcar e etanol, indústrias de celulose e papel, complexo da soja, usinas de milho podem ser exemplos de CBR;
- b) Biorrefinaria Verde (*Green Biorefineries* - GBR): utiliza biomassa fresca e úmida em processos de pressurização, é mais direcionada para gramíneas;
- c) Biorrefinaria de Cereais (*Whole Crop Biorefineries* - WCBR): utiliza cereais como milho, trigo, e centeio para a produção de novos produtos;
- d) Biorrefinaria de materiais lignocelulósicos (*Ligno Cellulosic Feedstock Biorefineries* - LCFBR): baseia-se no fracionamento de biomassa lignocelulósicas para a produção de compostos intermediários de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser posteriormente processados para obtenção novos produtos;
- e) Biorrefinaria de duas plataformas (*Two Platform Concept Biorefineries* - TPCBR): promove o fracionamento da biomassa em frações de açúcares (celulose e hemicelulose) e lignina;
- f) Biorrefinaria termoquímica (*Thermo Chemical Biorefineries* - TCBR): utiliza processos térmicos como a pirólise e a gaseificação para gerar novos produtos a partir da derivação do gás de síntese como a ureia, metanol, amônia, diesel etc.;
- g) Biorrefinaria aquática (*Aquatic Biorefineries* - ABR): realiza o processamento de biomassa aquática, como a biodigestão de efluentes e as micro e macroalgas.

O conceito de biorrefinaria não é novo, muitos produtos manufaturados a partir de madeira e de outras culturas agrícolas foram desenvolvidos e comercializados no século XX (RAGAUSKAS et al., 2006), inclusive o primeiro combustível do motor de ignição por compressão desenvolvido pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel no final do século XIX foi um bio-óleo derivado do amendoim (GIL, 2019), contudo muitos deles foram substituídos por concorrentes de origem fóssil na década de 1960 (RAGAUSKAS et al., 2006). Ultimamente a refinaria de biomassa lignocelulósica teve seu interesse renovado, impulsionado por vários fatores e preocupações,

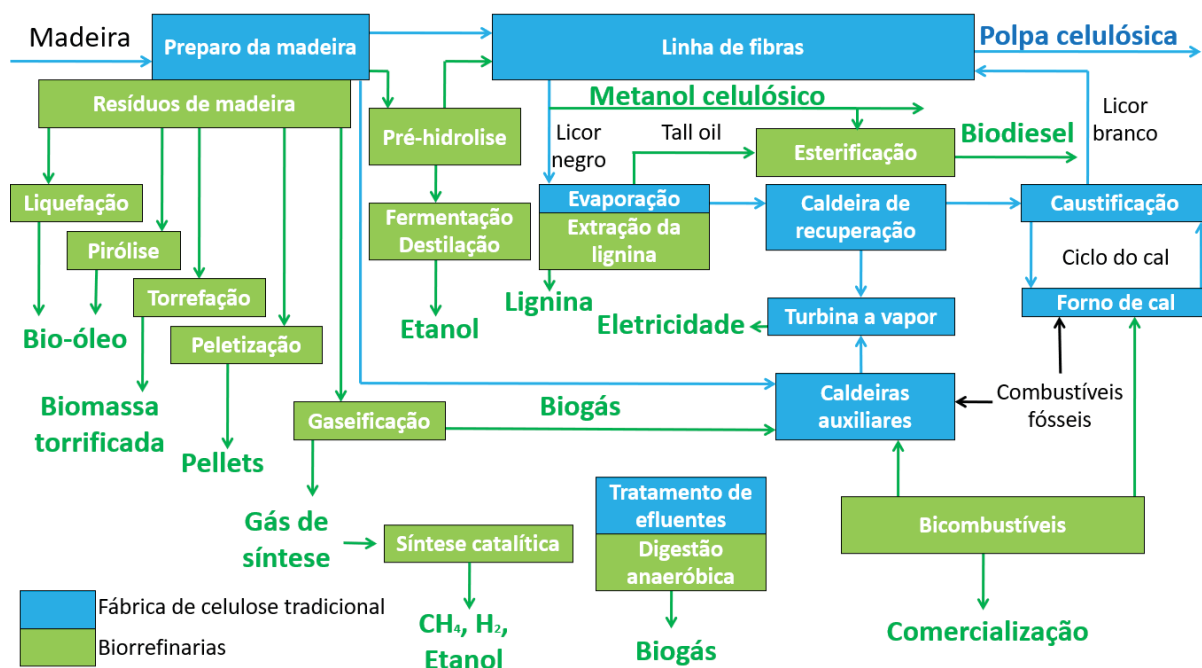
especialmente os problemas associados ao uso exagerado de produtos à base de petróleo no meio ambiente (GONZÁLEZ; BUSTILLOS, 2019).

O rápido crescimento da população mundial aliado ao alto consumo energético *per capita* resultou na intensificação da poluição do planeta pela geração de resíduos sólidos, poluentes líquidos e gasosos (GRIGGS et al., 2013). O uso extensivo dos combustíveis à base de petróleo levou a um aumento nas emissões de gases de efeito estufa, que, por sua vez influenciam consideravelmente nas mudanças climáticas globais (CHERUBINI, 2010; MUSSATTO; DRAGONE, 2016). A utilização de biomassa, que é um recurso neutro em carbono, é vista como um caminho para reduzir às emissões de gases do efeito estufa e, assim, desacelerar as mudanças climáticas (GONZÁLEZ; BUSTILLOS, 2019).

Outra razão por trás do interesse na biorrefinaria é a disponibilidade e natureza renovável da biomassa, além disso há grande oferta de matérias-primas com composições químicas variadas, permitindo que se desenvolva uma enorme variedade de produtos a partir do processamento da biomassa (WERTZ et al., 2019). Também há a possibilidade de se obter produtos com estruturas e funcionalidades únicas, que não podem ser obtidos pela refinaria do petróleo.

Como exemplos relevantes de biorrefinaria convencional pode-se colocar a indústria sucroalcooleira, que tem como principais produtos o açúcar e o etanol e como subprodutos o bagaço, palha, vinhaça e torta de filtro (SANTOS et al., 2013) e a indústria de polpa celulósica, que tem como subprodutos o licor negro, *tall oil*, cascas, galhos, folhas, entre outros (BAJPAI, 2018). A Figura 3 apresenta a esquematização de uma linha de fibras de uma indústria de celulose a partir do processo kraft e as diferentes possibilidades de biorrefinaria aplicáveis a esse tipo de planta industrial e os produtos de maior valor agregado que podem ser obtidos.

FIGURA 3 - LINHA DE FIBRAS KRAFT E AS POSSIBILIDADES DE BIORREFINARIA.



FONTE: O autor (2020).

### 2.3 FRACIONAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

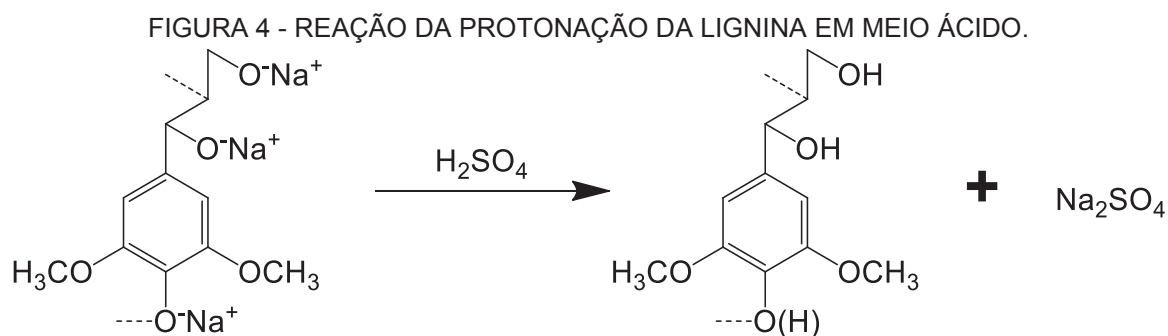
O termo biomassa é definido pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como todo material produzido pelo crescimento de microrganismos, plantas ou animais (NAGEL; DELLWEG; GIERASCH, 1992). Dentro dessas opções a de maior interesse econômico para implementação de biorrefinaria é a biomassa de origem vegetal ou biomassa lignocelulósica (WERTZ et al., 2019). Um dos pré-requisitos para a implementação, bem sucedida, do conceito de biorrefinaria é o desenvolvimento de métodos de fracionamento químico que possibilitem a recuperação dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica, como a celulose, lignina e hemiceluloses, em uma forma suficientemente pura (MIKKOLA et al., 2016; WERTZ et al., 2019). Esse fracionamento pode ser realizado por tratamentos físicos ou químicos ou, ainda, uma sequência desses (AMIDON; LIU, 2009).

A fração de hemiceluloses pode ser extraída por método hidrotérmico que compreende a submissão de materiais lignocelulósicos a água e vapor a temperaturas entre 150 a 230°C em modo automatizado ou com a adição de um catalizador ácido (GARROTE; DOMÍNGES; PARAJO, 1999). O tratamento hidrotérmico tem muitas

aplicações, dentre elas é destaque a remoção das hemiceluloses da madeira antes do processo de polpação para a produção de celulose solúvel (BAJPAI, 2018).

A extração da lignina pode ser realizada pelo processo *organosolv* ou pelos processos de polpação, como o processo kraft, processo soda e processo sulfito (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). A lignina extraída pelo processo *organosolv* é quimicamente bem próxima da lignina natural, presente no material original, já as ligninas extraídas pelos processos de polpação são bastantes modificadas e encontram-se solubilizadas no licor negro (CHA et al., 2020).

A maneira mais usual de extrair a lignina kraft é acidificando o licor negro, essa mudança de pH provoca a protonação (FIGURA 4) dos grupos hidroxila e faz com que as estruturas fenólicas sejam centros nucleofílicos pouco ativos por meio da neutralização das hidroxilas livres (ÖHMAN, 2006), e então as forças de atração entre as moléculas se intensificam de modo que elas se agregam causando a precipitação (GOUVÊA et al., 2018).

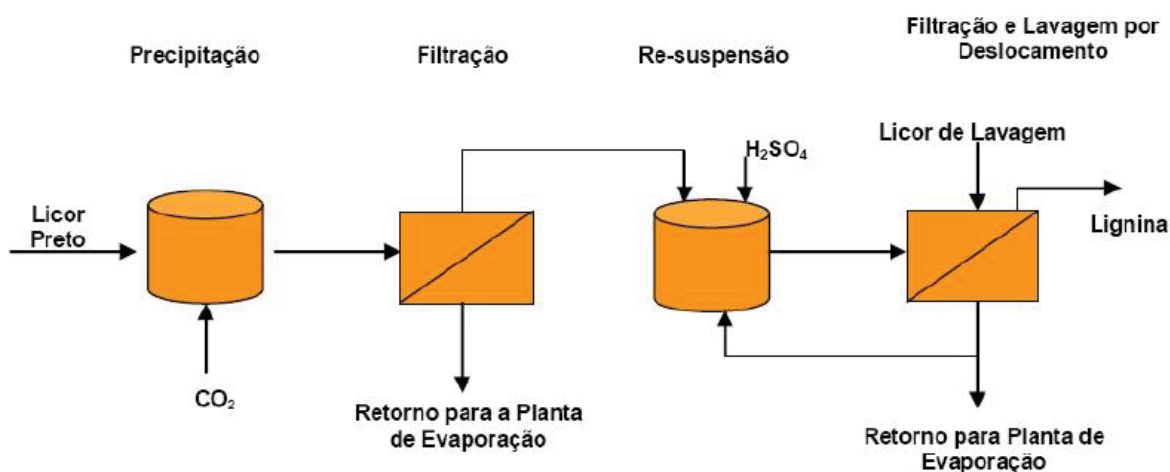


FONTE: Adaptado de Wastowski (2018).

O rendimento é o principal parâmetro analisado na precipitação ácida da lignina do licor negro (ZHU; THELIANDER, 2015) e está relacionado ao pH, temperatura da precipitação, condições do licor negro e agente protonador. É sabido que o rendimento aumenta em menores pH e em menores temperaturas (ZHU; THELIANDER, 2015; HUBBE et al., 2019), considerando a fonte de prótons o uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promove maior rendimento quando comparado com o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e com o ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (SANTOS et al., 2014; HUBBE et al., 2019). O uso de ácidos orgânicos se mostrou estratégico quando se quer obter ligninas kraft com menor teor de sujidade e sem grandes diferenças na estrutura química da lignina (NAMANE et al., 2016; SILVA; GORDOBIL; LABIDI, 2020).

Comercialmente para se extrair a lignina presente no licor negro o processo estabelecido é o LignoBoost™, que acidifica por meio de  $H_2SO_4$  e gás carbônico ( $CO_2$ ) (ÖHMAN; WALLMO; THELIANDER, 2007). Na primeira etapa da extração acontece a lavagem do dióxido de carbono em licor negro quente até a faixa de pH 8-9, após esse ajuste de pH a lignina é separada da fase líquida por filtração, essa lignina é re-suspensa em água e acidificada com  $H_2SO_4$  para ser novamente filtrada e então lavada por deslocamento (*Solid-liquid Separation by Chamber Filter Press*) (FIGURA 5) (TOMARI, 2010).

FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO LIGNOBOOST™.



FONTE: Adaptado de Öhman (2006).

Existe também o processo denominado LignoForce™ que antes da acidificação inclui uma etapa de oxidação do licor negro para destruir os compostos sulfurados que diminuem o rendimento da precipitação da lignina (KOUISNI et al, 2012).

A extração das hemiceluloses, por processo hidrotérmico combinado com processos de polpação podem separar, além das hemiceluloses e ligninas, a celulose (VALLEJOS, 2015). Durante o processo hidrotérmico e os processos de polpação a celulose sofre várias alterações químicas, como a redução do grau de polimerização e dissolução parcial, contudo devido a sua estrutura cristalina é afetada em menor intensidade (WASTOWSKI, 2018). Portanto o resíduo remanescente após a extração de hemiceluloses e lignina constitui fração muito pura de celulose, essa combinação dos processos supracitados é o princípio do método de produção de celulose solúvel, que é constituída praticamente por celulose (BAJPAI, 2018).



Uma outra rota de fracionamento da biomassa é a Explosão a Vapor, esse processo foi criado em 1925 para individualizar as fibras de madeira para produzir painéis de madeira reconstituída à base de fibras (DUQUE et al., 2016), e é um dos principais pré-tratamentos aplicados à biomassa lignocelulósica (RAMOS, 2003), sendo a base de plantas piloto, de demonstração e de produção em pequena escala de etanol celulósico (RAMOS, 2003; BISWAS; UELLEND AHL; AHRING, 2015). Nesse processo a biomassa lignocelulósica é submetida a vapor de água a alta temperatura e pressão e, em seguida, a explosão ocorre devido à rápida despressurização ao se abrir o reator (VIVEKANAND et al., 2013).

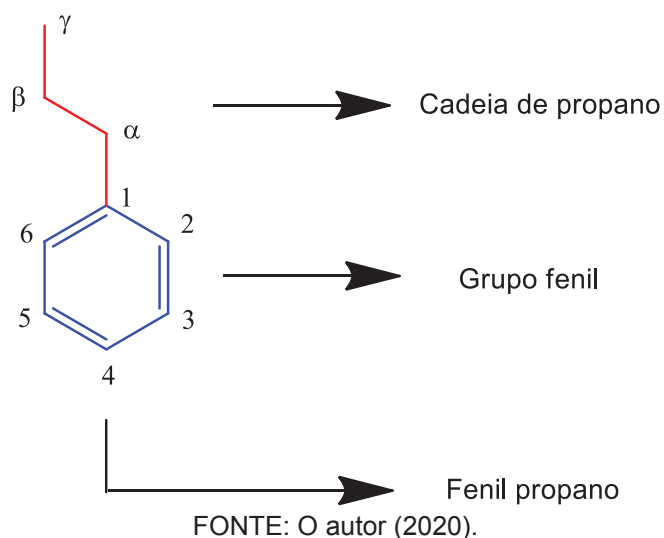
Com o tempo foi identificado o potencial dessa técnica para o fracionamento da biomassa lignocelulósica, principalmente no que se refere à separação da celulose da madeira e dos resíduos agrícolas para a produção de etanol, e novas adaptações, como a adição de catálise ácida, foram incluídas na Explosão a Vapor (KURPASKA et al., 2019). Os efeitos desse processo variam de acordo com seus parâmetros operacionais (temperatura, pressão, pH, agentes oxidantes, tempo de permanência e descompressão explosiva). Contudo, o esperado é a solubilização das hemiceluloses e a dissolução parcial da lignina, enquanto a lignina não dissolvida e a celulose cristalina permanecem na fase sólida (BISWAS; UELLEND AHL; AHRING, 2015).

## 2.4 LIGNINA

### 2.4.1 Estrutura química

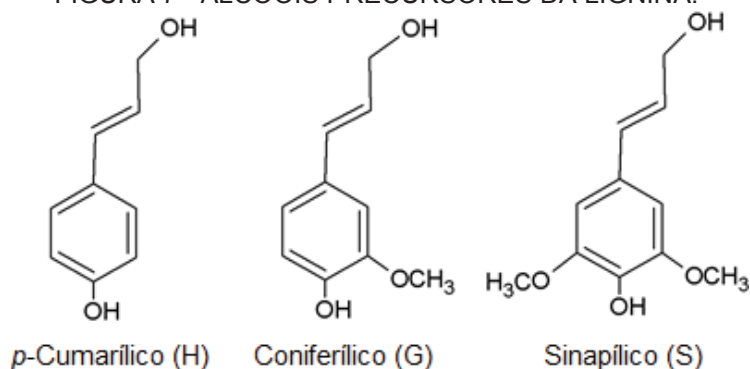
O termo “lignina” é usado para descrever polímeros fenólicos que junto com a celulose e as hemiceluloses formam a estrutura celular dos vegetais (BRUIJNINCX; RINALD; WECKHUYSEN, 2015), e na biomassa vegetal representa entre 15 a 40% ( $\text{m m}^{-1}$ ) de toda a massa seca (ABREU; NASCIMENTO; MARIA, 1999). Dentre os polímeros fenólicos a lignina é o mais abundante no mundo e tem como unidade básica o fenil propano ( $\text{C}_6\text{-C}_3$  ou  $\text{C}_9$ ) (FIGURA 6), os átomos de carbono da cadeia de propano são designados através de letras gregas, sendo a letra  $\alpha$  (alfa) designada para o carbono ligado ao grupo fenil e os demais pelas letras  $\beta$  (beta) e  $\gamma$  (gama) sequencialmente, já no anel aromático os átomos de carbono são numerados a partir daquele ligado à cadeia de propano (WASTOWSKI, 2018).

FIGURA 6 - FENIL PROPANO, ESTRUTURA BÁSICA DA LIGNINA.



A lignina tem como precursores três tipos de subunidades de álcoois hidroxicinamílicos (monolignóis): o álcool *p*-cumarílico (H), álcool coniferílico (G) e o álcool sinapílico (S), com diferenças estruturais na extensão do radical metila na posição 3' ou 3'–5' dos anéis fenólicos (FIGURA 7) (TIAN et al., 2016). Essas moléculas precursoras são ligadas entre si covalentemente de maneiras variadas, e isso fornece a lignina grande complexidade estrutural (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016).

FIGURA 7 - ÁLCOOIS PRECURSORES DA LIGNINA.

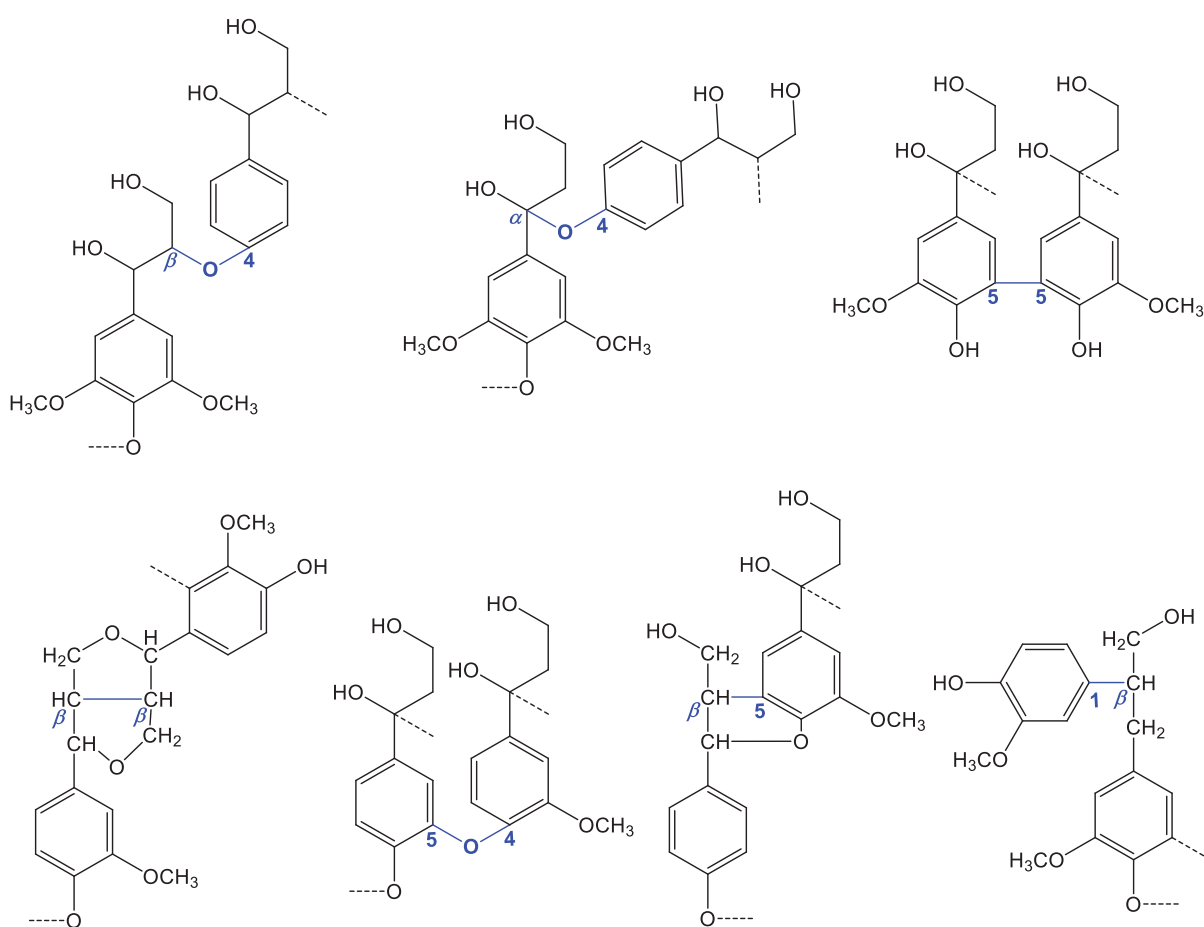


FONTE: O autor (2020).

A lignina contém grande variedade de ligações intermoleculares de éter e carbono-carbono, como as  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4, 5-O-4,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$  e 5-5 (FIGURA 8) (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016), dentre esses o tipo de ligação  $\beta$ -O-4 (éter-arila) tem predominância e responde por 40 a 60% entre todas as ligações intermoleculares na lignina (ADLER, 1977), essas ligações podem ocorrer tanto nos átomos de carbono da cadeia de propano quanto no núcleo aromático ou até mesmo

na hidroxila fenólica (WASTOWSKI, 2018). Várias dessas ligações, que, entre diferentes subunidades de fenil-propano contribuem para a característica heterogênea da rede tridimensional da lignina (TIAN et al., 2016), impedem que seja atribuída uma fórmula química padrão para esse composto (ISENMANN, 2018), contudo os polímeros de lignina não são aleatórios pois apresentam estrutura helicoidal, característica típica das macromoléculas sintetizadas naturalmente (FAULON; HATCHER, 1994).

FIGURA 8 - PRINCIPAIS LIGAÇÃO INTERMOLECULARES PRESENTES NA LIGNINA.

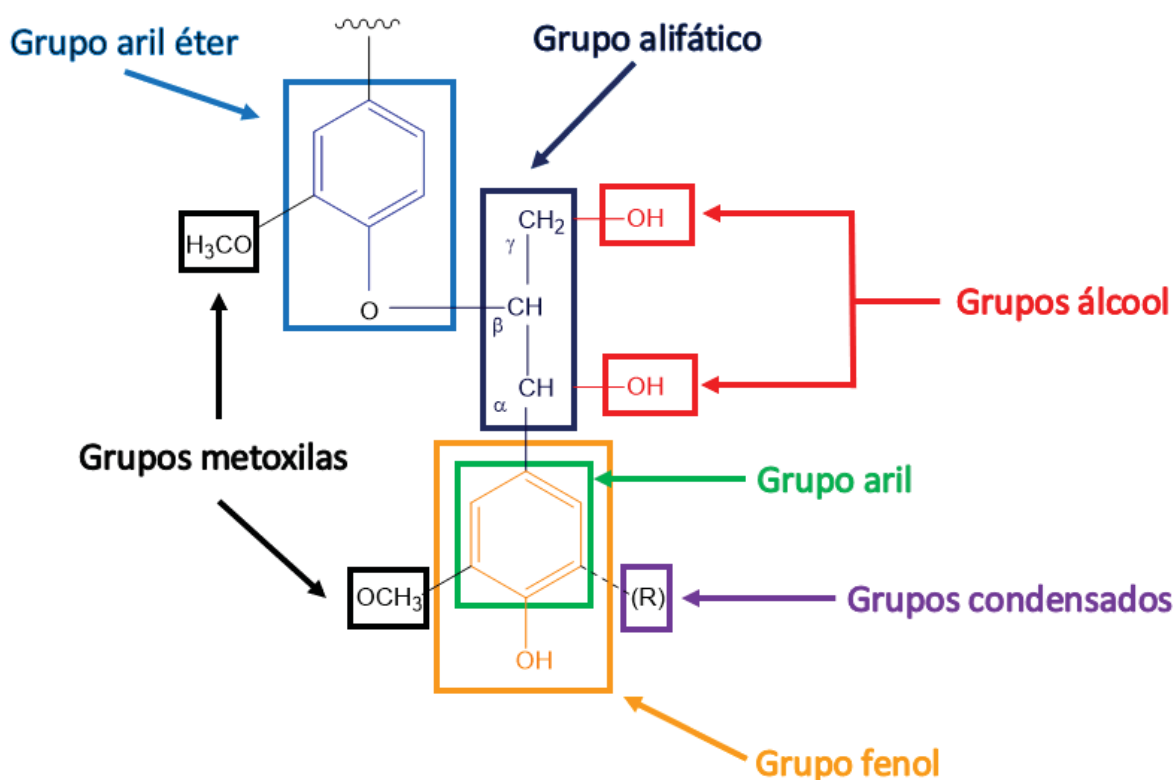


FONTE: Adaptado de Lapierre (1993) e Heitner; Dimmel; Schmidt (2010).

Os grupos funcionais são responsáveis pela alta reatividade da lignina (WASTOWSKI, 2018), que é maior do que as dos carboidratos (HEITNER; DIMMEL; SCHMIDT, 2010) e o conhecimento deles se faz necessário para se ter informações sólidas e confiáveis da estrutura química da lignina (SALIBA et al., 2001). A quantificação dos grupos funcionais pode ser dada pela razão dos grupos funcionais por unidade de fenil propano, sendo os mais encontrados os grupos metoxila (-OCH<sub>3</sub>)

(0,95/unidade de fenil propano em coníferas e 1,40/unidade de fenil propano em folhosas); os grupos hidroxila (-OH), que podem ser alifáticos e fenólicos (1,1/unidade de fenil propano tanto em coníferas quanto em folhosas); grupos carbonila (R-CO-R') (entre 0,1 a 0,2/unidade de fenil propano tanto em coníferas quanto em folhosas e grupos carboxilas (-COOH) (0,05/unidade de fenil propano tanto em coníferas quanto em folhosas), além dos grupos éter (R-O-R') que podem ser alifáticos e fenólicos, grupos éster (-COO-R) e insaturações (-C=C-) que são encontrados em menor quantidade (HEITNER; DIMMEL; SCHMIDT, 2010; WASTOWSKI, 2018). A Figura 9 mostra os possíveis grupos funcionais, presentes na molécula de lignina.

FIGURA 9 - POSSÍVEIS GRUPOS FUNCIONAIS DA LIGNINA.

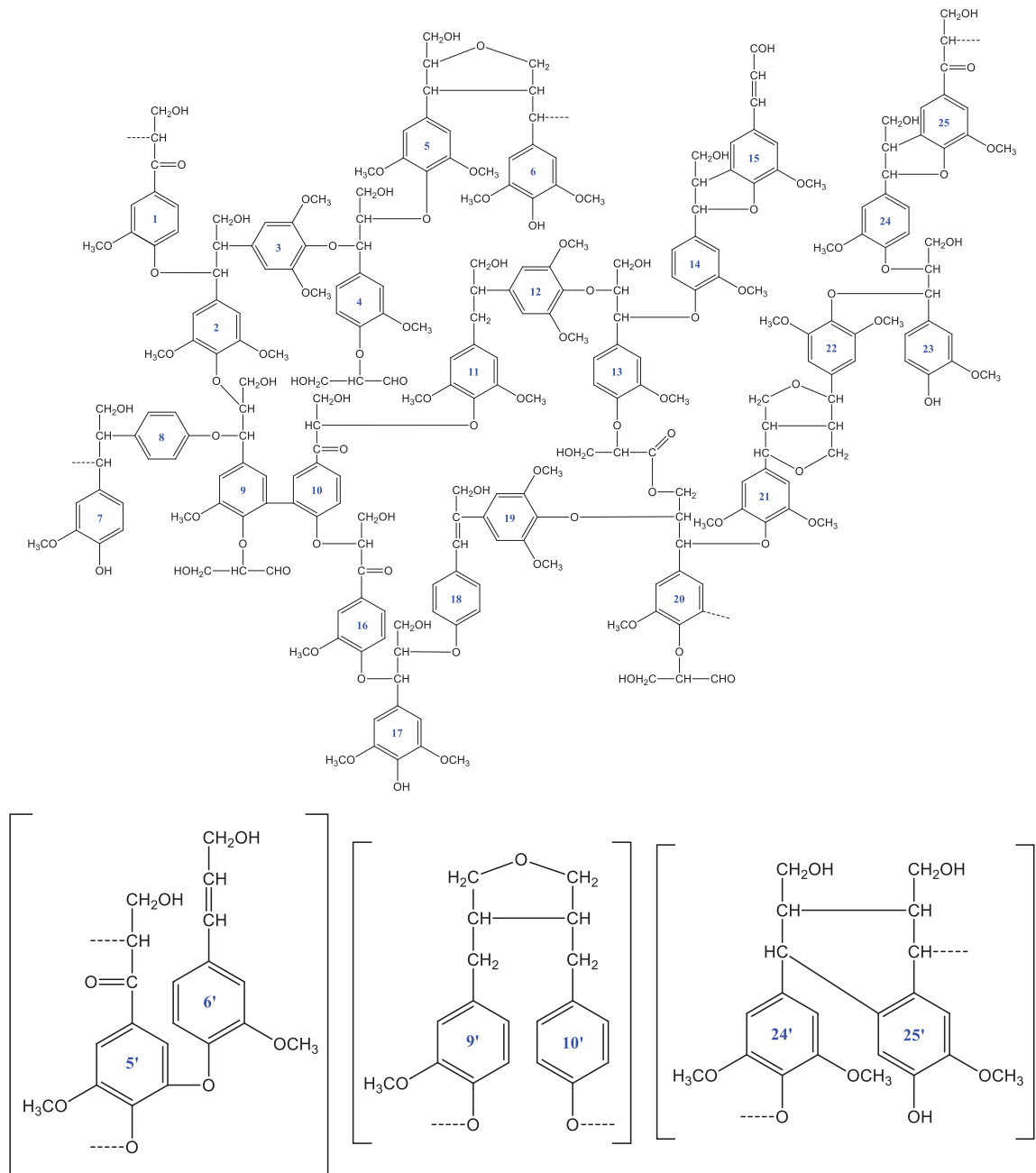


FONTE: Adaptado de Heitner; Dimmel; Schmidt (2010) e Wastowski (2018).

A lignina é o produto final do metabolismo vegetal, pois quando o processo de lignificação é completado acontece a morte da célula (KLOCK et al., 2005), sua polimerização ocorre através da desidrogenação dos monolignóis por meio do acoplamento de radicais fenólicos (PEREIRA, 2009), o produto dessa polimerização é uma estrutura química heterogênea onde as unidades de fenil propano são unidas por ligações carbono-carbono e ligações éter (WASTOWSKI, 2018), A Figura 10

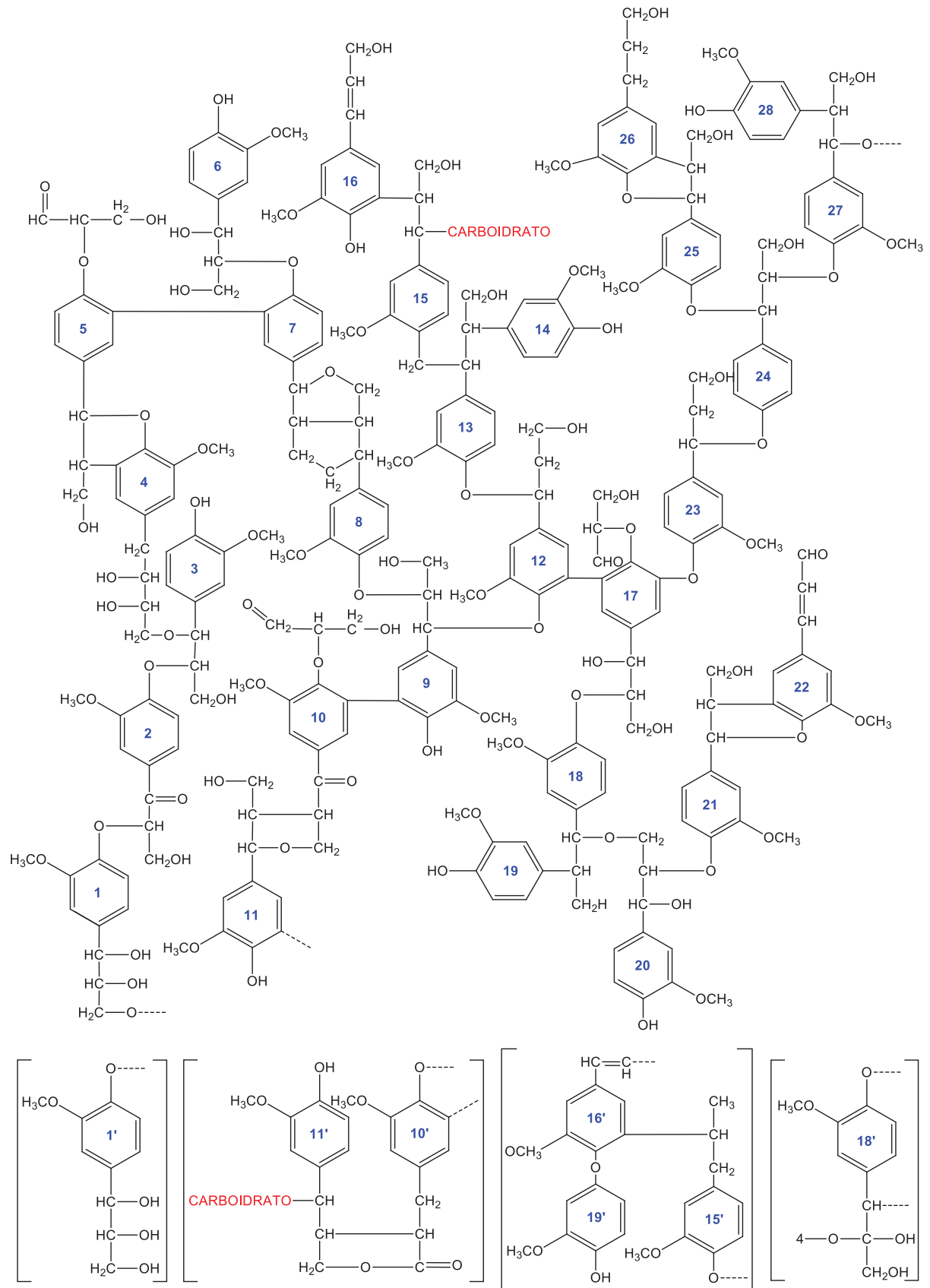
representa o modelo estrutural da lignina das folhosas e a Figura 11 o modelo da lignina das coníferas.

FIGURA 10 - MODELO ESTRUTURA DE LIGNINA DE MADEIRA DE FOLHOSAS.



FONTE: Adaptado de Nimz (1974).

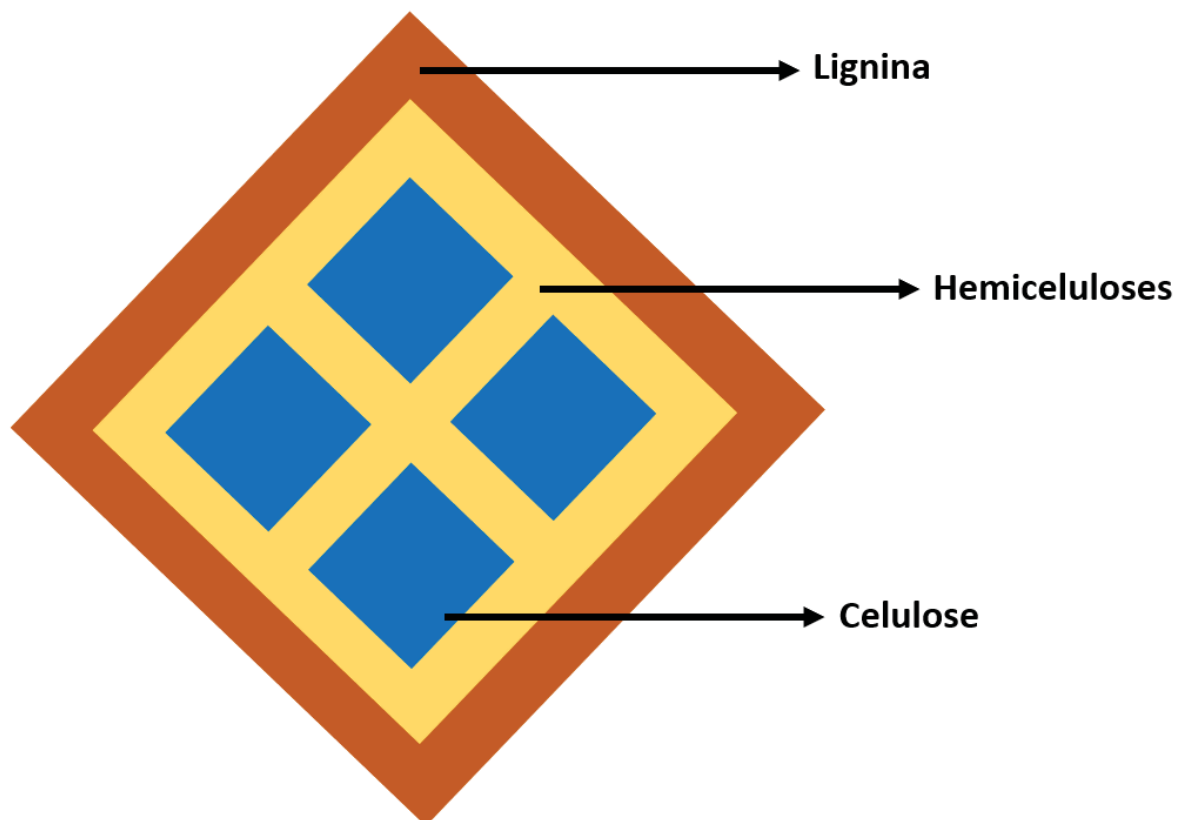
FIGURA 11 - MODELO ESTRUTURAL DA LIGNINA DA MADEIRA DE CONÍFERAS.



FONTE: Adaptado de Sakakibara (1980).

As paredes das células vegetais têm estrutura hierárquica heterogênea e complexa, composta principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina (SHMIDT et al., 2009). Sabe-se que na fibrila elementar a lignina está associada às hemiceluloses por ligações covalentes do tipo éteres benzílicas e fenil glicosídicas (SUN, 2010), mas não com a celulose (SJÖSTRÖM, 1993; KLOCK et al., 2005), assim a celulose da microfibrila, formada por cadeias poliméricas ordenadas, são incorporadas em uma matriz de hemicelulose e lignina (RAMOS, 2003; DOERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011) (FIGURA 12).

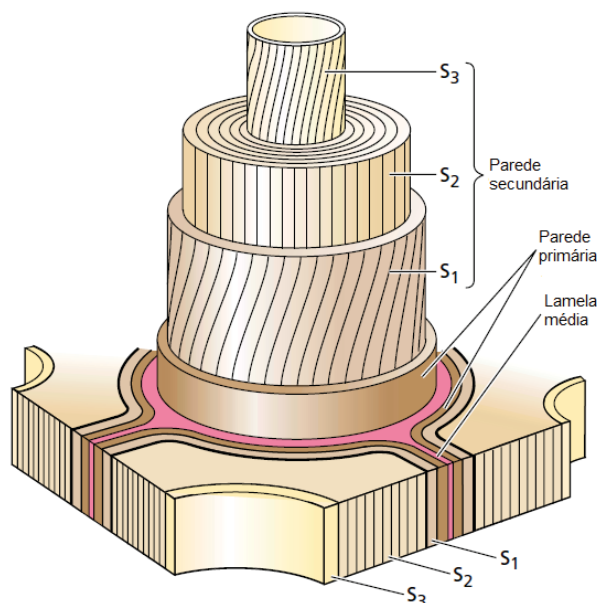
FIGURA 12 - CORTE TRANSVERSAL DE UMA MICROFIBRILA.



FONTE: O autor (2020).

A porção de lignina na ultraestrutura celular é variável (FIGURA 13), sendo mais abundante na lamela média ( $90\% \text{ m m}^{-1}$ ) e na parede primária ( $70\% \text{ m m}^{-1}$ ), diminuindo ao longo das camadas da parede secundária ( $40 \text{ a } 5\% \text{ m m}^{-1}$ ) no sentido parede lúmen, contudo é o único composto que aparece em todas as porções dessa ultraestrutura (SJÖSTRÖM, 1993).

FIGURA 13 - DIAGRAMA DA ORGANIZAÇÃO DAS CAMADAS DA ULTRA ESTRUTURA CELULAR VEGETAL.



FONTE: Taiz et al. (2015).

O desenvolvimento do sistema vascular nos vegetais é responsável pelo sucesso da colonização terrestre pelas plantas, evolutivamente o aparecimento desse sistema coincide com o aumento da ocorrência da lignina nos vegetais (RIDLEY, 2007; TAIZ et al., 2015). Na planta a lignina é essencial para estabilidade estrutural pois fornece resistência à compressão à parede celular (TIAN et al., 2016), une as células umas às outras, reduz a permeabilidade da parede celular à água permitindo o transporte de soluções aquosas através do sistema vascular além de evitar perda exagerada de água para o meio e proteger o vegetal contra o ataque de microrganismos patógenos (KLOCK et al., 2005; SCHMIDT, 2009).

Nas coníferas (Gimnospermas) o teor de lignina varia entre 25 e 30% ( $m^{-1}$ ) (ZOBEL; BUIJTENEN, 1989), sendo predominantemente composta pelo álcool coniferílico (G), contudo algumas unidades do álcool *p*-cumarílico (H) não metoxiladas podem aparecer (ZAKZESKI et al., 2010). Já nas folhosas (Angiospermas) o teor de lignina pode variar entre 22 e 27% ( $m^{-1}$ ) (SANTOS et al., 2012), sendo formada pela polimerização de unidades de álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S) (ZAKZESKI et al., 2010). A Tabela 1 mostra o teor de lignina das principais madeiras utilizadas no mundo para a produção de polpa celulósica.



TABELA 1 - TEOR DE LIGNINA DAS PRINCIPAIS MADEIRAS UTILIZADAS NO MUNDO PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA.

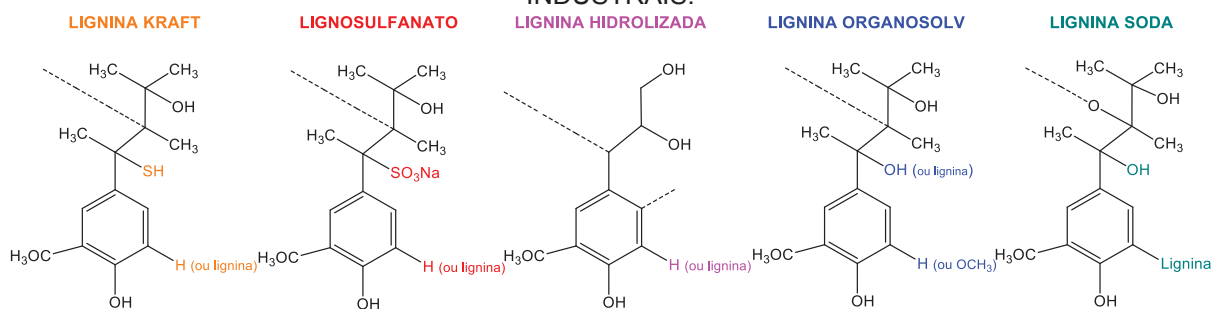
Tipo de madeira	Espécie	Origem	Idade, anos	Teor de Lignina, %	Referência
Coníferas	<i>Pinus taeda</i>	Brasil	21	26,7	Vivian et al. (2015)
	<i>Pinus silvestris</i>	Finlândia	45	25,6	
	<i>Cryptomeria japonica</i>	Brasil	13	30,4	Bonfatti Júnior et al. (2019a)
Folhosas	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	Brasil	6	28,1	Segura et al. (2012)
	<i>Eucalyptus globules</i>	Chile	12	25,9	
	<i>Eucalyptus nitens</i>	Chile	12	27,1	
	<i>Acacia mangium</i>	Indonésia	6	28,0	
	<i>Acacia crassicarpa</i>	Indonésia	6	29,4	
	<i>Populus tremuloides</i>	Canadá	55	22,1	
	<i>Betula pendula</i>	Finlândia	45	17,4	

FONTE: O autor (2020)

Quimicamente as ligninas de coníferas não variam muito entre espécies, já as espécies de folhosas apresentam distinção, especialmente na relação siringil/guaiacil (S/G) (TIAN et al., 2016), que influencia nas características estruturais como o teor de ligações  $\beta$ -O-4 éter, grau de polimerização e o teor de metoxilas (SANTOS et al., 2012). Devido a presença de unidades de *p*-cumarílico (H) não metoxiladas formando ligações intermoleculares  $\beta$ -5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$ , 5-5 e 5-O-4 a madeira de coníferas é mais resistente a solubilização química (LAPIERRE, 1993), já para folhosas a relação S/G afeta a solubilização da madeira no processo kraft, ao ponto que o aumento dessa relação (maior S ou menor G) facilita a polpação (HINCHEE et al., 2011).

Existem vários processos para isolar ou remover a lignina, os reagentes químicos utilizados neles podem modificar quimicamente esse composto, ao ponto que após a separação a estrutura química seja diferente da lignina em meio natural. A Figura 14 mostra as estruturas químicas das principais ligninas comerciais com destaque nas modificações causadas pelos processos de remoção.

FIGURA 14 - ESTRUTURA QUÍMICA DAS PRINCIPAIS LIGNINAS EXTRAÍDAS POR PROCESSOS INDÚSTRIAIS.



FONTE: Adaptado de Matsushita; Yasuda (2003); Melro (2018).

#### 2.4.2 Ligninas comerciais e perspectiva de uso

Tradicionalmente considerada um produto de baixo valor comercial a lignina se tornou matéria-prima para produtos de maior valor agregado e vem ganhando cada vez mais interesse econômico (LOU; ABU-OMAR, 2017). O setor de celulose e papel é a principal fonte mundial de lignina, com produção anual por volta de 50 a 70 milhões de toneladas (MANDLEKAR et al., 2018), estima-se que em 2030 esse número terá aumento de 225 milhões de toneladas, pois a lignina oriunda da produção de polpa celulósica se somará a lignina residual da produção de biocombustível, que tem como meta produtiva anual de 60 bilhões de galões de biocombustível (EPA, 2020), e disponibilizará um subproduto rico em lignina (SANTOS et al., 2013).

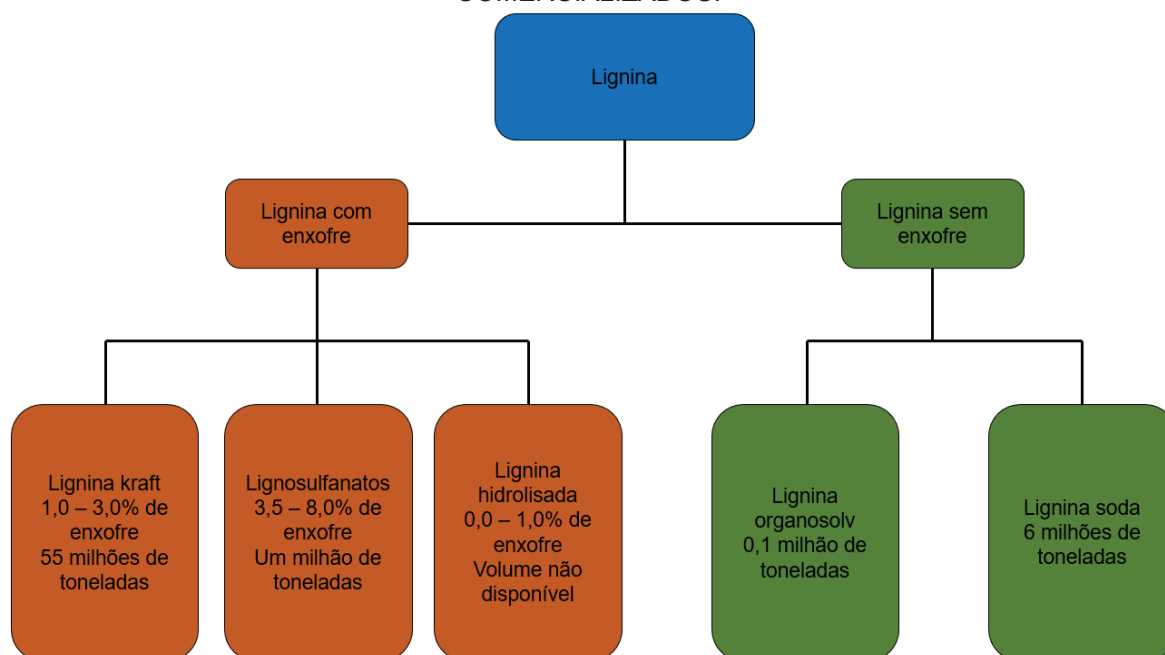
Apesar de todo esse interesse e potencial menos de 2% da lignina produzida pelo setor de celulose e papel é destinada à produção de novos produtos (BAJWA et al., 2019). O licor negro do processo de polpação kraft é combustível de um sistema completo de recuperação química e energética, contudo a capacidade de queima desse sistema é o gargalo para a produção de polpa celulósica, uma vez que não se pode produzir mais licor negro do que o volume que a caldeira de recuperação comporta, portanto, a existência de uma outra rota para esse resíduo permite que, além de produzir lignina para fins comerciais, aumente-se a capacidade produtiva da planta industrial. Essas duas situações mostram que a extração da lignina em uma planta de polpação kraft pode tornar esse setor mais rentável (BAJWA et al., 2019) sem que haja prejuízo ao balanço energético industrial pois o total de lignina produzida é 60% maior do que o necessário para o fornecimento interno de energia (SANNIGRAHI; PU; RAGAUSKAS, 2010).

A lignina representa uma grande fonte de carbono renovável e a biorrefinaria tem como objetivo valorizar esse polímero fenólico para além da utilização simples em energia (GILLET et al., 2017). Os produtos potenciais da lignina incluem adesivos, compósitos, fibras de carbono, plásticos, elastômeros termoplásticos, polímeros, espumas de poliuretano, membranas poliméricas, materiais absorventes, emulsificantes, compostos antioxidantes, dispersantes, flocculantes, freios automotivos, placas de bateria, resinas epóxi além de muitos combustíveis e produtos químicos, que hoje são oriundos do petróleo (NORBERG et al., 2013; RAGAUSKAS et al., 2014; LOURENÇON et al., 2015; GILLET et al., 2017; KAI et al., 2016).

Apesar dessa oferta de propostas de segunda geração de produtos a maioria delas permanecem no âmbito da pesquisa (GILLET et al., 2017), o amplo uso desse material enfrenta problemas como a reatividade única da lignina, presença de impurezas orgânicas e inorgânicas, sua estrutura química desuniforme, variabilidade da fonte de biomassa e opções de extração que provocam alterações químicas (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011; SAMENI et al., 2020). Hoje os maiores desafios da biorrefinaria é fazer da lignina a maior fonte aromática utilizável, além de superar os problemas técnicos relacionados a extração e contaminação, alcançar a sustentabilidade e ampliar o mercado de lignina, que ainda é muito restrito e pequeno (HU; ZHANG; LEE, 2018).

Além dos desafios supracitados o processamento de lignina deve seguir os princípios da “química verde” (GILLET et al., 2017), em que se prioriza o desenvolvimento de produtos por meio de processos que eliminam substâncias nocivas à saúde e meio ambiente (TOROK; DRANSFIELD, 2017) e, ainda, ser uma opção de baixo custo, pois não há espaço para uma fonte de carbono mais poluidora e cara do que o petróleo (RAGAUSKAS et al., 2014). A lucratividade e sustentabilidade das biorrefinarias dependem da utilização eficiente da biomassa lignocelulósica e, se tratando da biorrefinaria integrada com o processo de polpação kraft, é essencial valorizar a lignina (LIAO et al., 2020), a Figura 15 mostra os principais tipos de ligninas comerciais e seus respectivos volumes.

FIGURA 15 - DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA E SEUS VOLUMES COMERCIALIZADOS.



FONTE: O autor (2020) com informações de Agrawal, Kaushik e Biswas (2014), Ludmila et al., (2015), Bruijninx et al. (2016); Mandlekar et al. (2018) e Bajwa et al. (2019).

A lignina kraft é muito modificada quimicamente, aproximadamente 70 a 75% dos grupos hidroxila são sulfonados durante o processo de polpação, e a quebra desse polímero diminui a massa molecular média numérica ( $M_n$ ), baixando de 1000-3000 Da para um peso molecular estimado em 180 Da (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004). Esse tipo de lignina é solúvel em soluções alcalinas e em solventes orgânicos muito polares (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013).

Além de ser o maior produtor de lignina kraft o setor de celulose e papel também é o principal fornecedor de lignosulfanatos (BAJWA et al., 2019). Esse material pode ser obtido diretamente a partir dos efluentes residuais dos processos de polpação sulfito ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) e Bissulfito ( $\text{NaHSO}_3$ ) ou pelo tratamento da lignina kraft com os reagentes supracitados ou com ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) (WASTOWSKI, 2018). O peso molecular dos monômeros varia entre 188 e 215 Da, e tem peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) entre 1000 e 140000 Da (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013). Os lignosulfanatos são solúveis em soluções básicas, soluções ácidas e em solventes orgânicos muito polares (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013).

A lignina hidrolisada é resíduo de um processo da reação química da madeira com uma solução de 0,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 180°C para a extração dos monômeros de carboidratos prontos para a obtenção de etanol celulósico por fermentação, nesse

processo a fragmentação da lignina se dá por meio da quebra das ligações carbono-carbono (ZARUBIN; ALEKSEEV; KRUTOV, 1999) e resulta em um produto com poucos resquícios de carboidratos (LUNDQUIST, 1992). O volume desse tipo de lignina tende a diminuir cada vez mais, pois o processo *organosolv* vem se mostrando mais eficiente no fracionamento da biomassa para produção de etanol (MACFARLANE; FARID; CHEN, 2010).

Com o recente avanço de biorrefinaria de materiais lignocelulósicos e biorrefinaria de duas plataformas foi obtida a lignina *organosolv*, que por ser livre de enxofre e muito pouco modificada está ganhando muita popularidade (BAJWA et al., 2019). A massa molar média da lignina *organosolv* é tipicamente menor que 1000 Da, com massa molar dos monômeros por volta de 188 Da, esse tipo de lignina é insolúvel em soluções ácidas e solúvel em soluções básicas e em solventes orgânicos polares (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013).

A lignina soda também é um material livre de enxofre e é resíduo do processo de polpação soda (HEITNER; DIMMEL; SCHMIDT, 2010), precursor do processo kraft que utiliza como fonte de álcali apenas o hidróxido de sódio (NaOH) (SMOOK, 2016). Com massa molar variando entre 1000 a 8000 Da (TOLBERT et al., 2014) é solúvel em soluções alcalinas e em solventes orgânicos muito polares (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013).

Há de se considerar também outros tipos de ligninas isoladas por processos menos expressivos como:

- a) Lignina de madeira moída (*Milled Wood Lignin* – MWL): é a lignina extraída da madeira reduzida a baixa granulometria por um processo que utiliza solventes orgânicos (BJÖRKMAN, 1956), e massa molar do monômero estimada em 198 Da (GIGLI; CRESTINI et al., 2020);
- b) Lignina de enzima celulósica (*Cellulolytic Enzyme Lignin* – CEL): é a lignina obtida a partir da aplicação de enzimas que degradam os carboidratos (celulase e hemicelulases) na lignina de madeira moída (MWL) (ZHANG, 2010). Essas enzimas conseguem remover por volta de 90% dos carboidratos e a lignina gerada tem baixa massa molar (Mn), por volta de 1900 Da, e massa molar do monômero estimada em 187 Da (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013);
- c) Lignina enzimática levemente hidrolisada por ácido (*Enzymatic Mild Acidolysis Lignin* – EMAL): é obtida a partir da lignina CEL através de uma

hidrólise ácida leve que retira os carboidratos remanescentes, mas mantém as ligações do tipo éter intactas (GUERRA et al., 2006). Como não reagem com as ligações da lignina, apresenta massa molar da molécula e do monômero semelhantes aos da CEL (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013);

d) Lignina pirolítica (*Pyrolysis lignin* – PL): o processo de pirólise rápida requer alta temperatura, tempo curto de permanência e atmosfera com pouco ou nenhum oxigênio e tem como um dos subprodutos o bio-óleo (ZADEH; ABDULKHANI; SAHA, 2020), e a fração insolúvel desse líquido é a lignina pirolítica (QU et al., 2016). Dentre as ligninas isoladas a pirolítica tem a menor massa molar, entre 600 e 1300 Da, indicando alto grau de degradação, o que sugere que a pirólise rápida pode ser uma ferramenta para a redução controlada da massa molar da lignina (SCHOLTZE; HANSER, MEIER, 2001; SCHOLTZE, MEIER, 2001);

e) Lignina de explosão a vapor (*Steam Explosion Lignin* – SEL): a explosão a vapor consiste na impregnação da biomassa com vapor a altas temperatura (180-230°C), sob altas pressões, em curto tempo de permanência, seguido de rápida depressurização (TANAHASHI, 1988), esse processo já foi usado para produção de polpa celulósica, e é possível recuperar até 90% da lignina integrando lavagem alcalina ou extração com solventes orgânicos (DAHLMANN, G.; SCHROETER, 1990). A lignina de explosão a vapor apresenta menor massa molar média e maior solubilidade em solventes orgânicos do que a lignina kraft (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013).

Todas essas ligninas comerciais supracitadas apresentam potenciais para serem matérias-primas para variados produtos, contudo as opções mais promissoras é a utilização desse material para a produção de energia, combustíveis renováveis e gás de síntese (combustão, gaseificação, pirólise e hidroliquefação), o uso como macromoléculas (fibra de carbono, polímeros, resinas, adesivos e pastas) e a obtenção de compostos aromáticos para a indústria química (hidrocarbonetos benzênicos, monômeros de lignina, produtos de baixa massa molar e produtos fermentados) (HOLLADAY et al., 2007; GILLET et al., 2017).

É importante destacar que o mais lógico é priorizar esforços e investimentos na biorrefinaria de lignina kraft, pois apesar de toda contaminação e modificação

química esse composto combina a maior oferta com baixo custo (HU; ZHANG; LEE, 2018), além de já estar disponível comercialmente processos para recuperar a lignina do licor negro (LignoBoost™ e LignoForce™). Somado a esses fatores vias de conversão termoquímica da lignina kraft como a pirólise rápida (FAN et al., 2017; WILD et al., 2017), catálise seletiva (CHEN et al., 2017a) e despolimerização catalítica (CHEN et al., 2017b) já se mostraram adequadas para a produção de compostos aromáticos de alta pureza.

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA E DA LIGNINA

Considerando a avaliação da qualidade da madeira, a densidade básica é reconhecida como um dos parâmetros mais importantes, pois tem relação com muitas outras características do lenho (BURGER; RICHER, 1991; GONÇALVES et al., 2009). Além disso, a importância da densidade básica é reforçada pela sua facilidade de determinação (DIAS et al., 2018).

Nos processos de polpação a densidade básica está diretamente relacionada com a velocidade de impregnação dos cavacos (JACOB; BALLONI, 1978), quanto menor for a densidade maior será a velocidade de impregnação e deslignificação devida a maior porção de espaços vazios (SEGURA, 2012). Adicionalmente essa propriedade também se relaciona com o consumo específico da madeira, quanto maior for a densidade da madeira menor será o consumo específico, porém são mais difíceis de impregnação e deslignificação.

A densidade aparente não é uma característica intrínseca da madeira, pois é influenciada pelo tamanho da partícula. Sendo um parâmetro direto e simples, relacionado com a capacidade de produção da polpa celulósica de uma fábrica tendo o volume do digestor como fator limitante a produção (SEGURA, 2012).

De maneira sintética existem dois segmentos de polpa celulósica, o segmento de fibras curtas e o segmento de fibras longas (BONFATTI JÚNIOR et al, 2019a). O primeiro refere-se a polpa celulósica produzida a partir de madeiras de folhosas, como as dos gêneros *Eucalyptus* spp., *Acacia* spp., *Populus* spp. e *Betula* spp., e é destinado a produção de papel para imprimir, escrever e tissue para propósitos sanitários, já o segundo refere-se a polpa celulósica produzida a partir de madeiras de coníferas, em que se destacam as espécies dos gêneros *Pinus* spp. e *Picea* spp., e é destinado para a produção de papéis que demandam de maior resistência



mecânica, como os utilizados para produção de embalagens (BONFATTI JÚNIOR et al, 2019a). Contudo o nome fibra longa é uma nomenclatura comercial, do ponto de vista anatômico o elemento fibrilar das madeiras de coníferas é chamado de traqueíde.

As dimensões desses elementos devem ser sempre avaliadas, pois são, essencialmente, os elementos constituintes da polpa celulósica, e, por tanto, influentes nas propriedades físico-mecânicas dos papéis (SILVA JÚNIOR, 2005). Considerando a produção para celulose e papel destacam-se como principais dimensões o comprimento, a largura, a espessura de parede e o diâmetro do lúmen (SILVA JÚNIOR, 2005).

Considerando processos químicos de polpação, a composição química da madeira influencia no consumo de reagentes, no rendimento dos processos e na quantidade de sólidos gerados (GOMES, 2009; WASTOWSKI, 2018). Para Gomide et al. (2010) os extrativos representam uma importante característica de qualidade da madeira e são considerados indesejáveis no processo de polpação, pois dificultam a impregnação dos reagentes químicos na madeira, além de se transformarem em coágulos conhecidos como pitch, que diminuem a capacidade de funcionamento da máquina de papel ao ponto de provocar rupturas na folha durante a formação (ROBUSTI et al., 2014). Já a lignina é o componente a ser solubilizado para individualização das fibras para a obtenção da polpa celulósica (LENGOWSKI et al., 2019).

Holocelulose é o termo técnico dado à porção de celulose e hemiceluloses da madeira. A celulose é a molécula orgânica mais abundante da natureza, esse carboidrato é formado pela polimerização linear do monômero  $\beta$ -D-glucose, sendo o principal componente molecular da parede celular dos vegetais, conferindo às células o formato de fibra (TRIVEDI; FARDIM, 2019). Com cadeias mais curtas que a celulose e com ramificações as hemiceluloses, também chamadas de polioses, não representam um único composto, mas uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar e estão associadas à celulose na parede celular vegetal (WASTOWSKI, 2018). O principal monômero desses polímeros é ainda a glucose, contudo podem ter outros monossacarídeos ligas à sua estrutura como os açúcares manose, galactose, xilose e arabinose (CRIVELLARI, 2012).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) não fornece informações químicas quantitativas e qualitativas, serve apenas para imageamento de superfícies,



contudo é a técnica microscópica mais utilizada na avaliação de polímeros e biomassas (VAZ JÚNIOR, 2015). Já a análise de espectroscopia de dispersão se baseia na excitação das moléculas por radiação de Raios-X e leitura da energia dispersada por um dispositivo acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, trata-se de uma técnica analítica usada para caracterização química elementar para elementos químicos com número atômico  $Z > 3$  (GOLDSTEIN et al., 2018).

Para a aplicação da lignina kraft para fins energéticos duas características são extremamente importantes: o poder calorífico superior (PCS) e o teor de cinzas, o primeiro representa a quantidade de calor liberado na queima do combustível por determinada unidade de massa e o segundo a quantidade de material inorgânico do combustível, que por sua vez contribuem negativamente na quantidade de energia calorífica liberada pela combustão, pois não participam dessa reação (CORTEZ; LORA; GÓMES, 2014).

A análise termo gravimétrica (TGA) avalia a variação da massa do material, enquanto este é submetido a um aumento controlado de temperatura. Essa técnica permite conhecer variações que o aquecimento provoca no material, possibilitando determinar o intervalo de temperatura em que o material ganha composição fixa, a temperatura em que o material começa a se decompor, a perda de umidade, oxidação, combustão entre outros fenômenos térmicos (SEIDEL, 2008). Para interpretar devidamente a decomposição térmica dos materiais é necessário aplicar a primeira derivada na TGA, formando a derivada da perda de massa (DTG) que fornece bandas mais estreitas ou “picos”, que indicam com mais precisão as temperaturas dos eventos térmicos (PARTHASARATHY; NARAYANAN; AROCKIAM, 2013).

A partir da TGA é possível obter a temperatura máxima de trabalho de um polímero, que é a temperatura da primeira perda de massa após a completa desidratação, acima desse ponto a degradação térmica começa a causar mudanças na estrutura química do polímero que podem comprometer o seu uso (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010).

A última parte da curva da TGA refere-se ao resíduo termoestável que varia em função da razão de aquecimento utilizada e da atmosfera empregada (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010). Em atmosfera inerte o material carbonáceo do polímero não é decomposto e o resíduo é maior do que em atmosfera oxidativa pois trata-se da soma de material carbonáceo com o material inorgânico, já em atmosfera oxidativa esse material carbonáceo é totalmente convertido em dióxido de carbono

(CO<sub>2</sub>) restando apenas a fração inorgânica do material (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010). Portanto o material carbonáceo das ligninas foi calculado pela diferença entre o resíduo da TGA em atmosfera inerte e o resíduo da TGA em atmosfera oxidativa.

A análise calorimétrica de varredura diferencial (DSC) por meio de ciclos predeterminados de aquecimento fornece informações termodinâmicas (VAZ JÚNIOR, 2015), além disso, quando aplicada em polímeros, por meio da visualização das etapas endotérmicas e exotérmicas determinam propriedades como temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>); temperatura de fusão (T<sub>m</sub>); temperatura de ebulição (T<sub>e</sub>); temperatura de cristalização (T<sub>k</sub>) e índice de cristalinidade (SEIDEL, 2008). Para o estudo da lignina a DSC é utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) para avaliar seu potencial de uso como reforço de compósitos poliméricos (GORDOBIL et al., 2016; KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

A T<sub>g</sub> indica em qual temperatura um polímero amorfo, ou regiões amorfas de um polímero semicristalino, entra em um estado viscoso ou mole (IUPAQ, 1997). Na lignina a determinação dessa propriedade é muito difícil devido sua heterogeneidade química e a mudança na massa molecular causada pelos processos de isolamento (GORDOBIL et al., 2016), além de ser influenciada pelo grau de condensação do polímero, número de ligações C-C, teor de hidroxilas e metoxilas e pela própria técnica de determinação calorimétrica (CACHET et al., 2014).

A parte da molécula responsável por sua cor é denominada de grupo cromóforo, nesse grupo a diferença de energia, entre dois orbitais moleculares separados está dentro do espectro visível (IUPAQ, 1997). Nessa região acontece uma alteração conformacional da molécula quando atingida pela luz, fazendo com que um elétron saia do seu estado fundamental e passe para o estado excitado, emitindo cores que dependem do comprimento de onda da energia liberada nessa mudança de estado (IUPAQ, 1997).

A maioria das estruturas químicas da lignina in natura são incolores (ZHANG et al., 2017), as exceções são os grupos carbônicos, aromáticos e etilênicos, quando estes aparecem na forma conjugada (HART; RUDIE, 2012; JARDIM; COLODETTE, 2015). A lignina kraft residual, presente na polpa celulósica não branqueada e no licor negro, sofreu modificações durante o processo de polpação que aumentaram o seu teor de grupos cromóforos. A cor da lignina kraft se dá, principalmente, pela presença de quininas, grupos carbônicos, ácidos carboxílicos, radicais hidroperoxila e grupos fenólicos (FENGEL, WEGENER, 1989).

A colorimetria é a técnica que, com auxílio de modelos matemáticos, descreve, quantifica e simula a percepção da cor pelo olho humano (MORI et al., 2005). A técnica de colorimetria mais conhecida é a do sistema CIELAB, que se baseia no uso de luz e cor (BONFATTI JÚNIOR; LENGOWSKI, 2018), esse sistema foi descrito em 1976 e considera três eixos espaciais perpendiculares entre si, cujos pontos fornecem diferenças numéricas mais uniformes em relação às interpretações visuais (LEÃO; ARAÚJO; SOUZA, 2005). A coordenada  $L^*$  representa a luminosidade ou claridade, a qual varia de zero (preto) a 100 (branco), enquanto,  $a^*$  e  $b^*$  representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre - 60 e + 60. A saturação ou cromaticidade, representada pela variável  $C$ , é a distância radial entre a localização da cor e o centro do espaço, e está diretamente ligada à concentração do pigmento. A tonalidade ou o ângulo de tinta ( $h^*$ ) define a cor em si (BONFATTI JÚNIOR; LENGOWSKI, 2018).

A espectroscopia no infravermelho próximo consiste em obter espectros de absorbância de amostras expostas à radiação eletromagnética na faixa de 12800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (BURNS; CIURCZAK, 2007). Essa absorbância é resultado das vibrações das ligações moleculares que culminam em transições harmônicas, portanto o espectro obtido é formado por bandas harmônicas e combinações de vibrações (SHI, YU, 2017). Isso faz com que essa técnica tenha alta capacidade em obter informações sobre ligações químicas de compostos orgânicos (TOSATO et al., 2020) como C-H, N-H, O-H, C=O e S-H (PASQUINI, 2003; SCHWANNINGER; RODRIGUES; FACKLER, 2011).

A espectroscopia no infravermelho médio (FTIR) é a técnica de caracterização qualitativa de biomassa mais usada, pois permite identificar grupos funcionais, compostos orgânicos puros, impurezas, interações e formação de ligação (LOPES; FASCIO, 2004; VAZ JÚNIOR, 2015), sendo muito útil para procurar diferenças entre compostos lignocelulósicos (YAN et al., 2015).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

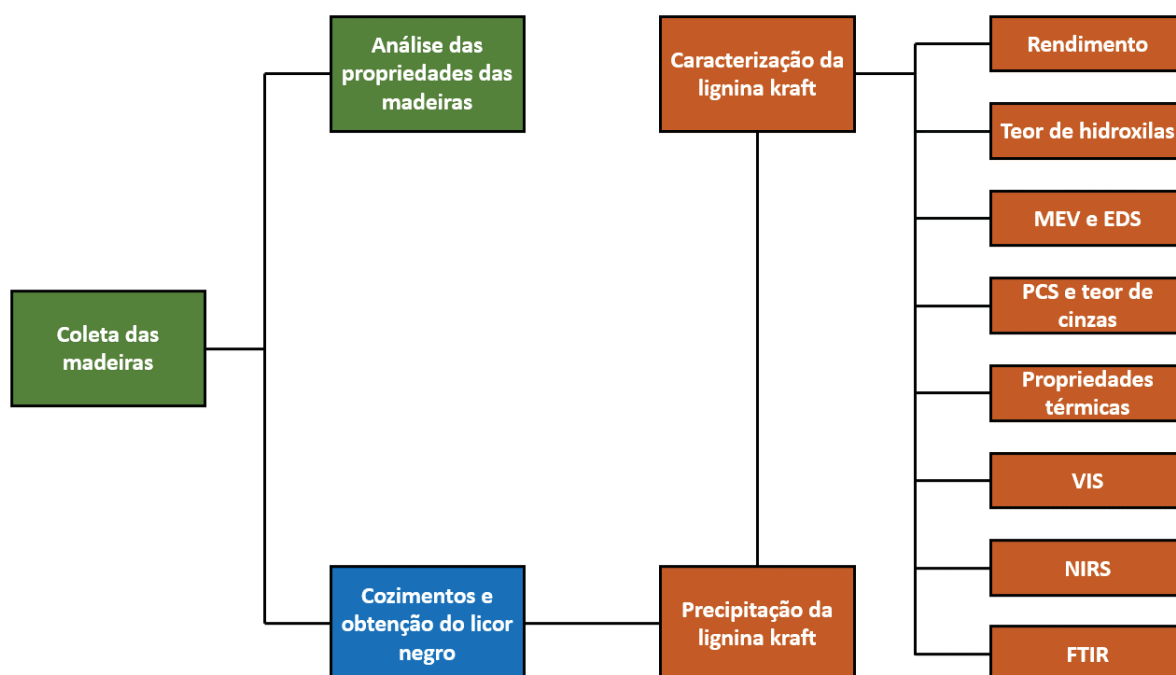
Para realização desta pesquisa foram coletados cavacos de madeira de origem industrial dos gêneros *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. da empresa Klabin S.A. da unidade de Telêmaco Borba, centro oriental do Paraná, Brasil, coordenadas SIRGAS 2000 24° 19' 26" S, 50° 36' 57" W.

Nos métodos desta pesquisa foram usados os seguintes reagentes e solventes: Ácido Acético, Ácido Clorídrico, Ácido Sulfúrico, Água destilada, Anidrido Acético, Brometo de Potássio, Etanol, Gás Nitrogênio, Hidróxido de Lítio, Hidróxido de Sódio, Iodeto de Potássio, Peróxido de Hidrogênio, Permanganato de Potássio, Piridina, Safranina, Sulfeto de Sódio, Tiossulfato de Sódio e Tolueno.

#### 3.2 MÉTODOS

Na Universidade Federal do Paraná foram realizados os cozimentos kraft (Laboratório de Polpa e Papel), determinação da densidade básica, composição química da madeira, precipitação da lignina kraft, determinação do rendimento, determinação de grupos hidroxila, teor de cinzas (Laboratório de Química da Madeira), MEV, EDS (Centro de Microscopia Eletrônica), poder calorífico superior (Laboratório de Energia de Biomassa Florestal e Bioenergia), o dimensionamento das fibras, colorimetria e espectroscopia VIS/NIRS (Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira). Na Universidade Federal do Mato Grosso foram determinadas as propriedades térmicas através das análises TGA e DSC (Laboratório de Caracterização de Novos Materiais) e a espectroscopia FTIR (Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais). O fluxograma dos métodos propostos no estudo está representado na Figura 16.

FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DAS METODOLOGIAS PROPOSTAS NESSE ESTUDO.



MEV: microscopia eletrônica de varredura; EDS: espectroscopia de dispersão de energia; PCS: poder calorífico superior; VIS: espectroscopia no visível; NIRS: espectroscopia no infravermelho próximo; FTIR: espectroscopia no infravermelho médio.

FONTE: O autor (2020).

### 3.2.1 Classificação dos cavacos

Para a remoção de impurezas (cascas, lascas, nós e madeira defeituosa) os cavacos foram submetidos a um processo de classificação manual, seguido da tamisação em peneiras para separação de finos e cavacos grandes (*over-size*). Foram selecionados os cavacos que passaram pela peneira de 6 mm e os que ficaram retidos na de 4 mm. Essas dimensões são as ideais para garantir a eficiência da impregnação e circulação dos reagentes químicos do processo de polpação (KOCUREK, 1992).

### 3.2.2 Caracterização tecnológica das madeiras

Para a caracterização das madeiras foram determinadas as seguintes características: densidade básica, densidade aparente, dimensões das fibras/traqueídes e composição química.

### 3.2.2.1 Densidade básica da madeira

A densidade básica foi determinada através do método do máximo teor de umidade seguindo a norma ABNT NBR 11941 (ABNT, 2003) de acordo com a Equação 1, tomando-se cinco amostras de aproximadamente 100 g de cavacos cada por espécie. A densidade aparente dos cavacos foi determinada com a utilização de cinco amostras pelo método volumétrico seguindo as diretrizes descritas por Rezende, Escobedo e Ferraz (1988), de acordo com a Equação 2.

$$dB = \frac{1}{\frac{M_s - M_{as}}{M_{as}} + \frac{1}{GS}} \quad (1)$$

Sendo que: dB = densidade básica da madeira em g cm<sup>-3</sup>; M<sub>s</sub> = massa saturado dos cavacos em g; M<sub>as</sub> = massa absolutamente seca dos cavacos em g; GS = densidade da substância madeira (1,53 g cm<sup>-3</sup>).

$$dA = \frac{m_a}{V_a} \quad (2)$$

Sendo que: dA = densidade aparente em g cm<sup>-3</sup>; m<sub>a</sub> = massa seca dos cavacos em g; V<sub>a</sub> = volume aparente dos cavacos secos, em cm<sup>3</sup>.

### 3.2.2.2 Dimensões das fibras e traqueídes

Para a análise dimensional das fibras e traqueídes foram retirados dos cavacos palitos no sentido longitudinal dos elementos para maceração e individualização destes pelo método proposto por Franklin (1937); com o material dissociado foram montadas dez lâminas com o corante safranina. Essa mensuração seguiu as diretrizes propostas pela *International Association of Wood Anatomists* (IAWA, 1989) em microscópio ótico, com o auxílio de escala óptica. Para cada tipo de madeira foram produzidas dez lâminas e em cada uma foram medidos o comprimento com aumento de 25x, a largura e o diâmetro do lúmen com o aumento de 400x de 10 fibras/traqueídes, totalizando 100 medições por espécie. A espessura da parede e a fração parede foram calculadas de acordo com a Equação 3 e Equação 4, respectivamente.

$$E = \frac{L-D}{2} \quad (3)$$

$$FP(\%) = \frac{2 \cdot E}{L} \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo que: E = espessura da parede em  $\mu\text{m}$ ; L = largura da parede em  $\mu\text{m}$ ; D = diâmetros do lúmen em  $\mu\text{m}$ ; FP = fração parede em %.

### 3.2.2.3 Química da madeira

A amostragem e preparação da madeira para a análise química foi feita de acordo como as normas TAPPI T 257 sp-14 (TAPPI, 2014) e TAPPI T 258 om-16 (TAPPI, 2016a) em cinco repetições por espécie. A partir deste ponto foi determinado o teor de extrativos totais (TAPPI T 204 cm-17, 2017) (TAPPI, 2017), o teor de lignina insolúvel em ácido (TAPPI T 222 om-15) (TAPPI, 2015); o teor de lignina solúvel em ácido (GOLDSCHIMID, 1971) e o teor de cinzas (TAPPI T 211 om-16) (TAPPI, 2016b). Os teores de lignina total e de holocelulose foram calculados de acordo com a Equação 5 e Equação 6, respectivamente.

$$LT(\%) = LI(\%) + LS(\%) \quad (5)$$

$$\text{Holo}(\%) = 100 - (LT(\%) + ET(\%)) \quad (6)$$

Sendo que: LT = teor de lignina total em %; LI = teor de lignina insolúvel em ácido em %; LS = teor de lignina solúvel em ácido em %; Holo = teor de holocelulose em %, ET = teor de extrativos totais em %.

Para a caracterização tecnológica das madeiras foi utilizada estatística descritiva com média aritmética e análise de dispersão por coeficiente de variação.

### 3.2.3 Polpação kraft

Com o objetivo de avaliar a performance dos materiais frente ao processo kraft convencional de polpação e estabelecer a carga alcalina para os números kappa

alvos,  $18 \pm 1$  para a madeira de *Eucalyptus* spp. e de  $50 \pm 1$  para a madeira de *Pinus* spp., foram realizados cozimentos em autoclave rotativa Regmed AU/E-27 (Regmed, Osasco, Brasil) contendo quatro cápsulas de aço inox individualizadas. Foram utilizadas diferentes cargas alcalinas com 150 g de cavacos absolutamente secos, com três repetições para cada carga alcalina, conforme as condições de cozimentos apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 - CONDIÇÕES DA POLPAÇÃO KRAFT.

Parâmetros	Condições
Alcali ativo aplicado (NaOH base), %*	10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24
Sulfidez, %	25
Relação licor/madeira, L·kg <sup>-1</sup>	4
Temperatura máxima, °C	170
Tempo de aquecimento, min	90
Tempo a temperatura constante, min	60
Fator H	1100
Massa seca de cavacos, g	150

\*porcentagem em relação a massa seca de cavacos.

FONTE: O autor (2020).

Após os cozimentos, as polpas celulósicas foram desagregadas, lavadas e depuradas em depurador Regmed Somerville (Regmed, Osasco, Brasil) com peneira de fendas de 0,2 mm. Nas polpas depuradas foram determinados os números kappa conforme a norma TAPPI T 236 om-13 (TAPPI, 2013). Este ensaio foi realizado em triplicata.

Com os resultados determinados, para o número kappa, fez-se a correlação de Pearson, regressão e criação de modelos lineares com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) satisfatórios e significativos, sendo a variável independente a carga alcalina aplicada. Através do modelo gerado foram determinadas as cargas alcalinas para alcançar os números kappa alvos para cada tipo de madeira estudada.

### 3.2.4 Produção de licor negro

Com as cargas alcalinas definidas pelas curvas de cozimento, tanto para madeira de *Eucalyptus* spp. quanto para a de *Pinus* spp., foram feitos cozimentos utilizando cinco quilogramas de cavacos de madeira a fim de produzir dez litros de licor negro para cada espécie estudada. Ao final do processo os licores negros foram filtrados em peneira de aço inox de 200 mesh para impedir que nenhuma fibra, traquéide ou partícula de madeira permanecesse no meio líquido. Após a filtragem,



os licores foram armazenados em recipientes plásticos em temperatura ambiente. Os parâmetros determinados nas polpas celulósicas estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS DETERMINADOS NAS POLPAS.

Parâmetros	Normas / Procedimentos
Rendimento bruto	Relação entre a massa a.s.* de polpa após o processo e a massa a.s.* de cavacos utilizada na polpação
Rendimento depurado	Relação entre a massa a.s.* de polpa após a depuração e a massa a.s.* de cavacos utilizada na polpação
Teor de rejeitos	Relação entre a massa a.s.* de rejeitos (material retido na peneira com fenda de 0,5 mm de depurador laboratorial) e a massa a.s.* de cavacos utilizada na polpação
Seletividade	Relação entre o rendimento depurado e o número kappa

\*massa absolutamente seca.

FONTE: O autor (2020).

O consumo específico de madeira, o álcali ativo consumido e o teor de sólidos gerados por tonelada de polpa produzida foram calculados de acordo com as equações 7, 8 e 9 respectivamente.

$$CEM = \frac{1}{DB \cdot RD} \quad (7)$$

Sendo que: CEM é o consumo específico de madeira em  $m^3 t^{-1}$ ; DB é a densidade básica em  $g cm^{-3}$ , RD é o rendimento depurado do processo cozimento em decimal.

$$AAC = \frac{AAA - AAR}{AAA} \cdot 100 \quad (8)$$

Sendo que: AAC é o álcali ativo consumido em %; AAA é o álcali ativo aplicado em  $g L^{-1}$ ; AAR é o álcali ativo residual em  $g L^{-1}$ .

$$tss \cdot odt^{-1} = \frac{(1 - RD) + AAA}{RD} \quad (9)$$

Sendo que:  $tss \cdot odt^{-1}$  é o teor de sólidos gerados por tonelada absolutamente seca de polpa celulósica produzida em  $t t^{-1}$ ; RD é o rendimento depurado do processo cozimento em decimal; AAA é o álcali ativo aplicado em  $g L^{-1}$ .

Considerando o licor negro, alíquotas de cada tipo foram coletadas para a determinação do álcali ativo residual (SCAN-N 2:28 1988) (SCAN, 1988), do teor de sólidos totais (TAPPI T 650 om-15) (TAPPI, 2015b) e do poder calorífico superior (E711-87) (ASTM, 2004).

### 3.2.5 Extração da lignina kraft

A extração da lignina foi feita por meio da precipitação ácida sob agitação constante e aquecimento controlado. O delineamento utilizado foi o fatorial casualizado, envolvendo as variáveis pH (2, 4, 6 e 8), temperatura (30, 50 e 70°C) e agente protonador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97% P.A. e HCl 37% P.A.) para os dois tipos de licor negro (*Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.), totalizando 48 tratamentos divididos em 4 grupos conforme a Figura 17.

FIGURA 17 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS QUATRO GRUPOS DO DELINEAMENTO FATORIAL PARA A EXTRAÇÃO DA LIGNINA.

Grupo 1		Temperatura, °C		
		30	50	70
pH	2	<i>Eucalyptus</i> spp.  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	4			
	6			
	8			

Grupo 2		Temperatura, °C		
		30	50	70
pH	2	<i>Eucalyptus</i> spp.  HCl		
	4			
	6			
	8			

Grupo 3		Temperatura, °C		
		30	50	70
pH	2	<i>Pinus</i> spp.  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	4			
	6			
	8			

Grupo 4		Temperatura, °C		
		30	50	70
pH	2	<i>Pinus</i> spp.  HCl		
	4			
	6			
	8			

Grupo 1: tratamentos da precipitação da lignina kraft do licor negro de *Eucalyptus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Grupo 2: tratamentos da precipitação da lignina kraft do licor negro de *Eucalyptus* spp. com HCl; Grupo 3: tratamentos da precipitação da lignina kraft do licor negro de *Pinus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Grupo 4: tratamentos da precipitação da lignina kraft do licor negro de *Pinus* spp. com HCl.  
FONTE: O autor (2020).

Após a dosagem de ácido e aquecimento para atingir o pH e temperatura desejados as misturas foram colocadas em tubos de ensaio de 12 ml e levados à centrífuga por 20 minutos a uma rotação de 4000 rpm. Após essa primeira precipitação o sobrenadante foi substituído por água destilada e os tubos de ensaios retornaram à centrifugação por mais cinco minutos também a 4000 rpm. Para cada tratamento foram feitas 12 repetições. Com isso calculou-se o rendimento de precipitação em relação ao teor de sólidos totais do licor negro por meio da equação 10.

$$RP = \frac{TSP-T}{STA} * 100 \quad (10)$$

Sendo que: RP: rendimento da precipitação em %; TSP: massa da tara do tubo de ensaio e dos sólidos precipitados em g; T: massa da tara do tubo de ensaio em g; STA: massa dos sólidos totais presentes na amostra em gramas.

Com os resultados das 12 repetições do rendimento de precipitação foi feita a correlação de Pearson, regressão e ajuste dos modelos polinomiais de segundo grau com coeficiente de determinação ( $R^2$ ), sendo as variáveis independentes temperatura e pH e a variável independente o rendimento da precipitação. Para confirmar e selecionar o tratamento de maior rendimento foi realizado a análise de variância (ANOVA), seguida ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

### 3.2.6 Preparo das ligninas

Após a seleção das ligninas, as amostras foram pulverizadas por moinho analítico de batelada IKA A-11 (IKA, Staufen, Alemanha) e lavadas com água destilada a 50 °C em um sistema de contenção do material sólido por papel filtro quantitativo 80 g m<sup>-2</sup>. Com o intuito de remover os sais residuais do processo kraft, a lavagem foi realizada até que a condutividade da água de entrada fosse igual à da água de saída.

### 3.2.7 Caracterização das ligninas kraft

#### 3.2.7.1 Determinação de grupos hidroxila

A determinação do teor de hidroxilas totais foi realizada por meio da acetilação das ligninas por solução de piridina e anidrido acético (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N – (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, 2:1) com posterior titulação do ácido acético residual (CH<sub>3</sub>COOH) com solução de hidróxido de sódio 0,1N (NaOH), seguindo método proposto por Barnett; Loferski; Wartman (1982).

O teor de hidroxilas fenólicas foi determinado pela titulação condutométrica da lignina diluída pelo hidróxido de lítio 0,1N (LiOH), seguindo método proposto por Sarkanen; Schverch (1955).

O teor de hidroxilas alifáticas foi determinado pela diferença entre o teor de hidroxilas totais e o teor de hidroxilas fenólicas.

As análises do teor de hidroxila das ligninas foram feitas em triplicada para cada tratamento. Foi aplicado o teste de homogeneidade e análise de variância (ANOVA) para detectar diferença significativa entre os tratamentos.

#### 3.2.7.2 Morfologia e composição química elementar

A preparação das amostras foi feita pela dispersão da lignina em pó sob suporte metálico com adesivo condutivo de cobre para receber a metalização por *sputtering*. O metal utilizado foi o ouro formando filmes com espessura inferior a 20 nm conforme metodologia proposta por Gonçalves (2004).

As análises de MEV e EDS foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU (Tescan Analytics, Fuveau, França), com resolução de 3 nm, munido de acessório para EDS tipo Oxford SDD de 80 mm<sup>2</sup> (Oxford Instruments, High Wycombe, Reino Unido), a 18keV de aceleração de elétrons durante a varredura.

Para a análise de MEV foram produzidas imagens com magnificação de 600x, 10kx, 25kx e 80kx e para a análise de EDS foram selecionados espectros ponto a ponto considerando o percentual em massa dos elementos Carbono (C), Oxigênio (O), Enxofre (S) e Sódio (Na).

#### 3.2.7.3 Poder calorífico superior (PCS) e teor de cinzas

A determinação do poder calorífico superior foi feita em bomba calorimétrica IKA C-5000 (IKA, Staufen, Alemanha) seguindo a norma E711-87 (ASTM, 2004) em três repetições. Já o teor de cinzas da lignina foi determinado seguindo a norma TAPPI T 211 om-16 (TAPPI, 2016b), também em três triplicatas.

Nesses parâmetros foi aplicado o teste de homogeneidade e análise de variância (ANOVA) para detectar diferença significativa entre os tratamentos.

#### 3.2.7.4 Propriedades térmicas

A caracterização térmica das ligninas foi realizada a partir da análise termo gravimétrica (TGA) e análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A TGA foi feita em balança térmica Shimadzu DTG-60H (Shimadzu, Kyoto, Japão) em duas condições atmosféricas: oxidativa utilizando ar e inerte utilizando gás

nitrogênio (N<sub>2</sub>). Para as duas atmosferas foram usadas amostras de ~10 mg, fluxo gasoso de 100 ml min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> partindo de 24 até 800 °C. A partir desses resultados foram determinadas a perda de massa (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) de acordo com a norma E2550-17 (ASTM, 2017)

A DSC foi feita em um calorímetro de varredura diferencial Shimadzu DSC-60A (Shimadzu, Kyoto, Japão) em atmosfera inerte com gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 20 ml min<sup>-1</sup>, onde amostras de 5 mg foram aquecidas de 40 a 180°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. A temperatura de transição vítrea foi determinada de acordo com a norma E794-06 (ASTM, 2018).

### 3.2.7.5 Colorimetria e espectroscopia no visível (VIS)

Os parâmetros colorimétricos foram coletados por espectrofotômetro Konica Minolta CM-5 (Konica Minolta, Ramsey, USA), adaptado a uma fonte de luz D65 e a um ângulo de observação de 10° (padrão CIE-Lab) diretamente na lignina em pó, no total foram realizadas quinze leituras colorimétricas por tipo de lignina. Os dados de refletância no visível (VIS) foram obtidos com uma faixa espectral de 360 a 740 nm.

Os seguintes parâmetros foram medidos: luminosidade (L\*), coordenada cromática verde-vermelho (a\*) e coordenada cromática azul-amarelo (b\*). Já a saturação de cor (C\*), o ângulo de tinta (h) bem como a diferença na cor entre os tipos de polpas produzidas (ΔE) foram calculadas de acordo com as equações 11, 12 e 13 respectivamente. Todas as coletas e cálculos foram realizados de acordo com a norma D2244-16 (ASTM, 2016).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (11)$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (12)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (13)$$

Sendo que: C\*: saturação da cor; a\*: coordenada verde-vermelho; b\*: coordenada azul-amarelo; h: ângulo de matiz; arctan: arco tangente; ΔE: diferença

entre cores;  $\Delta L^*$ : diferença na luminosidade;  $\Delta a^*$ : diferença na coordenada verde-vermelho e  $\Delta b^*$ : diferença na coordenada azul-amarelo.

A maioria dos sistemas colorimétricos trazem a formação da cor em três parâmetros que são organizados em coordenadas espaciais, contudo a expressão deles em três dimensões só é correta quando todos os parâmetros estiverem em escalas iguais (LOGVINENKO, 2015), para a plotagem dos dados em gráficos 3D os parâmetros CIELab foram convertidos em sistema CIEXYZ de acordo com a metodologia proposta por Fairman; Brill; Hemmendinger (1997), sendo  $L^*$  convertido em Y,  $a^*$  convertido em X e  $b^*$  convertido em Z.

Com os dados médios da reflectância VIS foram criadas as curvas espectrais de cada tipo de lignina. Também foi feita a análise de componentes principais (PCA) para verificar as possíveis diferenças entre as ligninas, para isso utilizou-se o programa quimiométrico Unscrambler X (versão 10.1, da CAMO Software AS) baseando-se no algoritmo NIPALS e na validação cruzada com dados centralizados na média, sendo estes processados sem nenhum tratamento matemático.

Com os dados foram criadas curvas espectrais para cada tipo de lignina e a análise de componentes principais (PCA), para verificar a diferença entre eles, foi feita de maneira igual à aplicada na VIS.

#### 3.2.7.6 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

Os espectros no infravermelho próximo foram coletados em espectrofotômetro InfraRed Bruker Tensor 37 (Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) equipado com esfera de integração, em modo de absorbância, diretamente na lignina em pó. Foram coletados quinze espectros por tipo de lignina em 64 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e um alcance espectral de 1000 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Com os dados foram criadas curvas espectrais para cada tipo de lignina e a análise de componentes principais (PCA), para verificar a diferença entre elas, foi feita de maneira igual à aplicada na VIS, contudo uma correção de espalhamento de luz (MSC) se fez necessária.

### 3.2.7.7 Espectroscopia no infravermelho médio (FTIR)

O espectro infravermelho foi obtido usando pastilha de Brometo de Potássio (KBr) preparada no laboratório. O KBr foi seco à 105°C em estufa por 24 h antes das análises e depois prensado na forma de pastilha. Inicialmente realizou-se o procedimento de background utilizando uma pastilha de KBr com massa de 0,07g. Logo após a aquisição do background, preparou-se uma pastilha de KBr, utilizando-se a relação de 0.07 g de KBr para 0.0007 g de amostra. Para o pastilhamento utilizou-se um sistema de prensa hidráulica modelo Shimadzu SSP-10A (Shimadzu, Kyoto, Japão), acessório parte integrante do equipamento.

Após o procedimento de preparo das pastilhas a coleta de espectro foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu Irapaffinity-1 (Shimadzu, Kyoto, Japão) com auxílio do programa IRRsolution, utilizando os seguintes parâmetros de aquisição: modo de medida (% transmitância), Apodizaiton (Happ Genzel), número de varreduras (200), Resolução (16 cm<sup>-1</sup>), Range (4000 a 400 cm<sup>-1</sup>) e Gain (1).

A avaliação dos espectros seguiu as instruções propostas por Lopes; Fascio (2004) considerando as bandas espectrais de interesse após a correção de linha basa para a avaliação de lignina kraft, com auxílio do programa Origin 2018.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS MADEIRAS

#### 4.1.1 Densidade básica e aparente

Os valores médios de densidade básica e densidade aparente dos cavacos das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. utilizados neste trabalho se encontram na Tabela 4.

TABELA 4 - VALORES DE DENSIDADE BÁSICA E APARENTE DAS MADEIRAS ESTUDADAS.

Densidade	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>Pinus</i> spp.
Densidade básica, g cm <sup>-3</sup>	0,377 (2,37)	0,367 (1,78)
Densidade aparente, g cm <sup>-3</sup>	0,158 (2,83)	0,147 (4,46)

Valores em parênteses representam o coeficiente de variação das análises em porcentagem.

FONTE: O autor (2020).

Em um amplo estudo Gomide et al. (2005) analisaram a qualidade da madeira de 75 clones do gênero *Eucalyptus* spp., para a produção de celulose, e encontraram valores de densidade que variaram de 0,429 a 0,555 g cm<sup>-3</sup>, resultados superiores ao encontrado na madeira deste gênero no presente trabalho. Cremonez et al. (2019) encontraram madeira de baixa densidade para espécies *Eucalyptus grandis* (0,381 g cm<sup>-3</sup>) oriundas da região sul do Brasil e colhidas aos cinco anos de idade, e relataram que essa baixa densidade não trouxe prejuízos operacionais ao processo de polpação kraft, porém é sabido que baixa densidade é indesejável para a produção de polpa celulósica devido ao seu impacto negativo no rendimento da celulose (toneladas de polpa celulósica por hectare de terra) (VIDAURRE et al., 2018) e alto consumo específico de madeira (SEGURA, 2015).

O valor da densidade básica da madeira de *Pinus* spp. está dentro dos valores encontrados por Rigatto, Dedeczek e Matos (2004), 0,350 a 0,440 g cm<sup>-3</sup>, que estudaram o desempenho da madeira desse gênero, oriunda também da cidade de Telêmaco Borba - PR, frente ao processo de polpação kraft.

#### 4.1.2 Dimensões das fibras e traqueídes

Os valores médios das dimensões das fibras e traqueídes das madeiras das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. utilizadas no presente estudo são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - DIMENSÕES MÉDIAS DAS FIBRAS E TRAQUEÍDES DAS MADEIRAS ESTUDADAS.

<b>Dimensão / Relação</b>	<b><i>Eucalyptus</i> spp.</b>	<b><i>Pinus</i> spp.</b>
Comprimento, mm	1,13 (7,47)	3,75 (10,58)
Largura, $\mu\text{m}$	18,48 (13,99)	49,43 (17,64)
Diâmetro do lúmen, $\mu\text{m}$	11,30 (26,40)	33,40 (23,51)
Espessura da parede, $\mu\text{m}$	3,59 (22,51)	8,01 (34,78)
Fração parede, %	39,48 (23,14)	32,61 (32,53)

Valores em parênteses representam o coeficiente de variação das análises em porcentagem.

FONTE: O autor (2020).

A variação do comprimento das fibras das madeiras de folhosas é de 0,5 a 2,0 mm, enquanto para os traqueídes das madeiras de coníferas essa variação é de 2,0 a 5,0 mm (LENGOWSKI et al, 2019), os resultados para ambas as madeiras do presente estudo estão dentro das variações esperadas.

Vivian et al. (2017) encontraram para as fibras da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* valores de comprimento, largura e diâmetro do lúmen inferiores às de *Eucalyptus* spp. aqui estudadas (1,01 mm, 16,57  $\mu\text{m}$  e 8,87  $\mu\text{m}$  respectivamente) e espessura da parede e fração parede superiores (3,85  $\mu\text{m}$  e 46% respectivamente). Já ao estudarem traqueídes de *Pinus taeda*, Vivian et al. (2015) encontram valores de comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede inferiores às de *Pinus* spp. do presente estudo (3,50 mm, 43,73  $\mu\text{m}$ , 28,15  $\mu\text{m}$  e 6,41  $\mu\text{m}$  respectivamente) e fração parede muito próxima (32,00 %).

#### 4.1.3 Química da madeira

Os valores médios da caracterização química das madeiras das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. utilizadas no presente estudo são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MADEIRAS ESTUDADAS.

Parâmetro	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>Pinus</i> spp.
Extrativos totais (%)	2,40 (2,04)	2,46 (4,97)
Lignina insolúvel em ácido (%)	22,69 (4,66)	25,21 (1,70)
Lignina solúvel em ácido (%)	5,30 (2,96)	1,17 (2,96)
Lignina total (%)	27,99 (4,17)	26,39 (1,74)
Holocelulose (%)	69,61 (1,38)	71,16 (1,35)
Cinzas (%)	0,36 (4,72)	0,27 (2,02)

Valores em parênteses representam o coeficiente de variação das análises em porcentagem.

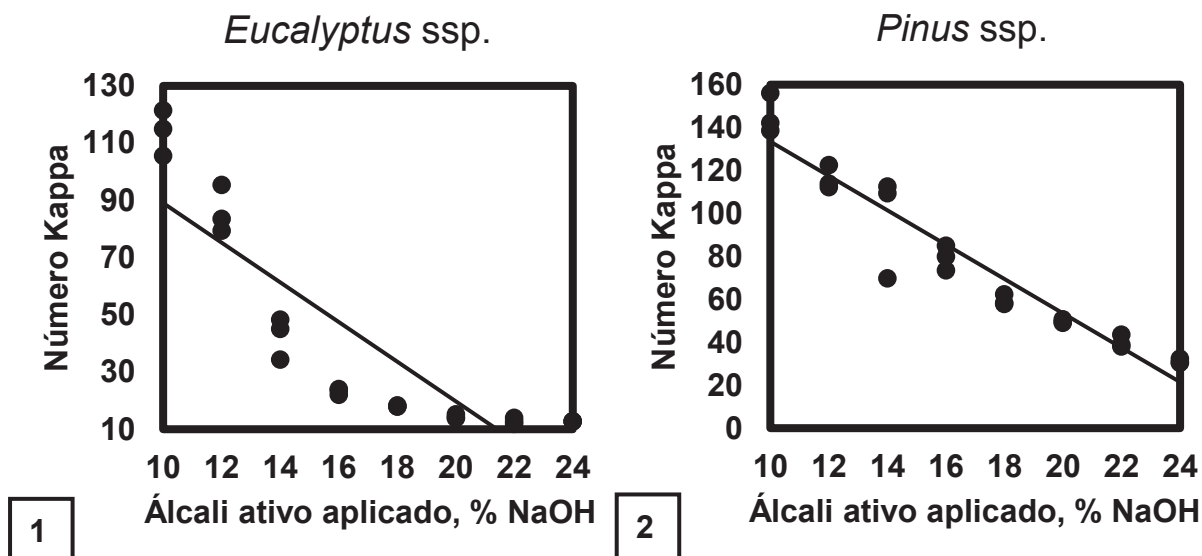
FONTE: O autor (2020).

Os resultados encontrados para composição química das madeiras estudadas trata-se de valores típicos para as madeiras desses gêneros destinadas à produção de celulose e papel. A composição química da madeira de *Eucalyptus* spp. foi próxima à descrita por Vivian et al. (2017) ao estudarem madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, que encontraram 2,63% de extrativos totais, 27,12% de lignina total; 70,25% de holocelulose e 0,21% de cinzas. Já os resultados da madeira de *Pinus* spp. se assemelharam aos encontrados por Vivian et al. (2015), 2,83% de extrativos totais, 26,71% de lignina total e 70,46% de holocelulose para a madeira de *Pinus taeda*.

#### 4.2 POLPAÇÃO KRAFT

Os resultados das curvas de cozimento para cada tipo de madeira estudada são demonstrados na Figura 18 e o modelo ajustado para determinação do número kappa são apresentados na Tabela 7.

FIGURA 18 - VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA FRENTE ÀS CURVAS ALCALINAS DO COZIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO.



Legenda: 1: Variação do número kappa da polpa kraft de *Eucalyptus* spp. frente às diferentes cargas alcalinas aplicadas. 2: Variação do número kappa da polpa kraft de *Pinus* spp. frente às diferentes cargas alcalinas aplicadas.

FONTE: O autor (2020).

TABELA 7 - MODELO AJUSTADO PARA DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA POR REGRESSÃO.

Madeira	Modelo ajustado	$\beta_0$	$\beta_1$	P	$R^2$	$R^{2*}$	EP, %	F calculado	F crítico
<i>Eucalyptus</i> spp.	$Y = \beta_0 + \beta_1 * X$	158,4	-6,9	-0,94	0,88	0,87	1,90	260,66	1,11E-13
<i>Pinus</i> spp.		213,5	-8,0	-0,96	0,92	0,91	0,92	69,46	2,97E-08

Y: número kappa; X = Álcali ativo aplicado, % NaOH; P: correlação de Pearson;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $R^{2*}$ : coeficiente de determinação ajustado; EP: erro padrão em porcentagem.

FONTE: O autor (2020).

Considerando o ajuste do modelo para alcançar o kappa  $18 \pm 1$  para a madeira de *Eucalyptus* spp. a carga alcalina utilizada foi de 18% AAA base NaOH e para alcançar o kappa  $50 \pm 1$  para a madeira de *Pinus* spp. a carga utiliza foi de 20% AAA base NaOH. Na Tabela 8 são mostrados os resultados do processo kraft convencional de polpação das matérias-primas.

TABELA 8 - RESULTADOS DO PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO.

Parâmetro	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>Pinus</i> spp.
Número kappa	18,13 (1,30)	49,84 (1,74)
Rendimento bruto, %	53,46 (2,89)	52,72 (5,43)
Teor de rejeitos, %	0,42 (25,53)	0,09 (28,72)
Rendimento depurado, %	53,04 (2,15)	52,63 (5,46)
Seletividade	3,02 (4,05)	1,06 (3,92)
Consumo específico de madeira, m <sup>3</sup> t <sup>-1</sup>	5,10 (2,16)	5,01 (5,39)
Total de sólidos gerados, t t <sup>-1</sup>	1,26 (9,42)	3,49 (2,08)
Álcali ativo consumido, %	100 (0,00)	67,01 (1,08)
pH do licor negro	12,78 (2,33)	13,27 (1,79)
Teor de sólidos totais no licor negro, %	13,92 (1,10)	16,45 (0,39)
Poder calorífico superior do licor negro, kcal kg <sup>-1</sup>	3729 (0,67)	3631 (0,27)

Valores em parênteses representam o coeficiente de variação das análises em porcentagem.

FONTE: O autor (2020).

Para a madeira de *Eucalyptus* spp. o número kappa médio alcançado foi de 18,13, na carga alcalina de 18% AAA base NaOH, Vivian; Silva Júnior (2017) encontraram número kappa de 17,07, também dentro da faixa de deslignificação de  $18 \pm 1$  ao estudarem a polpação kraft da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* oriundos de Telêmaco Borba. Em comparação com o trabalho supracitado a madeira estudada apresentou desempenho inferior no rendimento bruto, teor de rejeitos, rendimento depurado, seletividade, teor de sólidos gerados, os quais os autores encontraram respectivamente 55,28%, 0,16%, 55,12%, 3,23, 5,07 m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup>, 1,14 t t<sup>-1</sup>, já o consumo específico de madeira foi bastante próximo, 5,07 m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup>. No presente estudo todo o álcali ativo aplicado foi consumido, já no trabalho de Vivian; Silva Júnior (2017) sobraram 13,23 g L<sup>-1</sup>, esse consumo completo pode ser o responsável pelo baixo desempenho nos outros parâmetros.

Para a madeira de *Pinus* spp. o número kappa médio alcançado foi de 49,84 na carga alcalina de 20% de AAA base NaOH. Nessa carga e nas demais condições idênticas às do presente trabalho, Bonfatti Júnior et al. (2019a) encontraram valores de número kappa maiores ao submeter madeira de *Pinus* spp. de Telêmaco Borba ao processo kraft de polpação, por exemplo o número kappa em 24% de AAA base NaOH foi de 53,80, ou seja, a madeira do presente estudo é mais fácil de ser deslignificada. O teor de rejeitos foi pequeno, fazendo com que os valores do rendimento bruto e do rendimento depurado fossem próximos.

Ao contrário do cozimento da madeira de *Eucalyptus* spp. a madeira de *Pinus* spp. não consumiu todo o álcali ativo aplicado. Não é ideal que sobre menos do que 5 g L<sup>-1</sup> de álcali ativo residual, como foi o caso do licor negro do *Eucalyptus* spp., pois tal situação favorece a precipitação da lignina ainda no cozimento, comprometendo a

qualidade da polpa (SMOOK, 2016). Contudo, o pH final do licor negro foi acima de 10, suficiente para manter a lignina solubilizada (RAGNAR; BACKA, 2005).

Para atingir o número kappa desejado para a madeira de *Eucalyptus* spp. foi necessário 18,0% álcali ativo, enquanto para a madeira de *Pinus* spp. precisou de 20% de álcali ativo sobrando mais de 30% dessa carga no licor negro. Esse resíduo de álcali do cozimento da madeira de *Pinus* spp. fez com que o pH e o teor de sólidos fossem maiores do que o licor negro oriundo do cozimento de *Eucalyptus* spp. Por outro lado, o poder calorífico superior do licor negro de *Pinus* spp. foi menor, uma vez que a sobra de álcali aumenta o teor de compostos inorgânicos, que contribuem negativamente ao potencial energético do material (BONFATTI JÚNIOR et al., 2019b), todavia os valores encontrados para ambos os licores foram maiores do que os tipicamente descritos pela literatura, por volta de 3200 kcal kg<sup>-1</sup> (ISENMANN, 2018).

#### 4.3 RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA

O modelo ajustado para determinação do rendimento da precipitação é apresentado na Tabela 9 e as respectivas significâncias de cada parâmetro são apresentados na Tabela 10. Os resultados dos gráficos de superfície do rendimento da precipitação de lignina para cada tipo de licor e de agente protonador são demonstrados na Figura 19.

TABELA 9 - MODELO AJUSTADO PARA DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS EM PORCENTAGEM DOS QUATRO GRUPOS DE TRATAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA.

Grupos	Modelo ajustado	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	P	R <sup>2</sup>	R <sup>2*</sup>	EP, %	F calculado	F crítico
1		0,244	-9E-05	-0,009	0,004	0,089	0,76	0,58	0,57	6,74	48,48	1,78821E-25
2		0,502	-3E-05	-0,004	-0,001	0,031	0,93	0,87	0,87	3,56	238,59	3,43425E-61
3	$Y = \beta_0 + \beta_1 * X_1^2 + \beta_2 * X_2^2 + \beta_3 * X_1 + \beta_4 * X_2$	0,627	-0,0002	-0,007	0,010	0,029	0,71	0,51	0,49	5,92	34,48	2,09831E-20
4		0,556	-9E-05	-0,018	0,002	0,157	0,83	0,69	0,68	4,44	77,12	2,5121E-34

1: Precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2: Precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com HCl; 3: Precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4: Precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com HCl; Y: Rendimento em porcentagem da precipitação de lignina (variável dependente); X1: Temperatura do processo de precipitação da lignina (variável independente); X2: pH do processo de precipitação da lignina (variável independente); P: correlação de Pearson; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; R<sup>2\*</sup>: coeficiente de determinação ajustado; EP: erro padrão em porcentagem.

FONTE: O autor (2020).

TABELA 10 - SIGNIFICÂNCIAS DOS PARÂMETROS PRESENTES NA REGRESSÃO DOS RENDIMENTOS EM PORCENTAGEM DOS QUATRO GRUPOS DE TRATAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA.

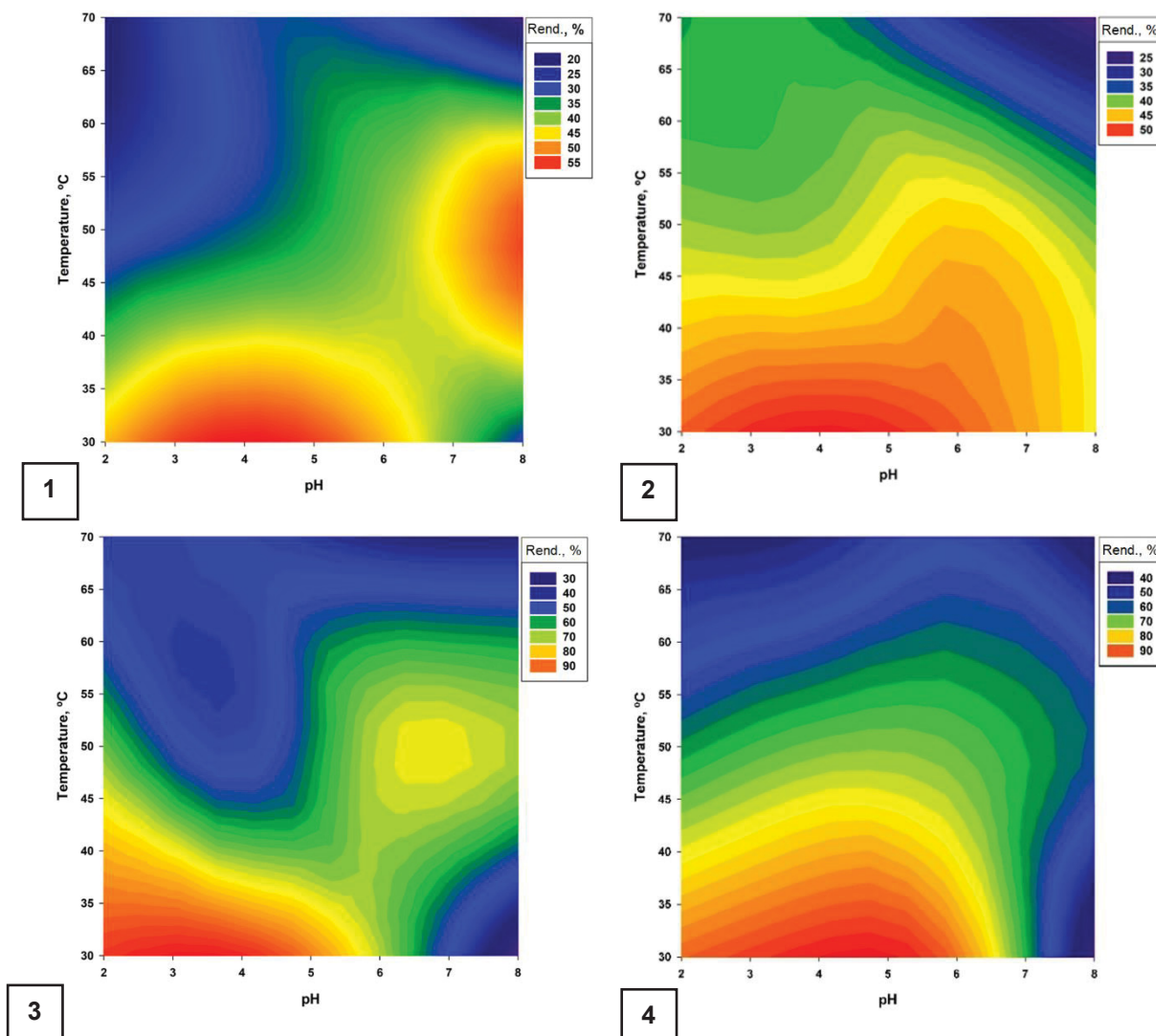
Parâmetro	valor-p			
	1	2	3	4
Intercessão	0,009***	3,56E-33****	0,001****	6,674E-6****
Temperatura	0,311*	0,480*	0,162*	0,706*
pH	5,36E-7****	5,35E-11****	0,395*	1,12E-10****
Temperatura <sup>2</sup>	0,014**	0,013**	0,013**	0,051*
pH <sup>2</sup>	9,64E-7****	2,15E-11****	0,047**	7,87E-14****

1: Precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2: Precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com HCl; 3: Precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4: Precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com HCl; \* não significante (p-valor > 0,05); \*\* significante (0,01 < p-valor ≤ 0,05); \*\*\* muito significante (0,001 < p-valor ≤ 0,01); \*\*\*\* extremamente significante (p-valor ≤ 0,001). Escala de significância proposta por Glantz (2011).

FONTE: O autor (2020).



FIGURA 19 - GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE REFERENTES AOS RENDIMENTOS EM PORCENTAGEM DOS QUATRO GRUPOS DE TRATAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA.



1: Rendimento da precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com  $H_2SO_4$ ; 2: Rendimento da precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com  $HCl$ ; 3: Rendimento da precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com  $H_2SO_4$ ; 4: Rendimento da precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com  $HCl$ ; Temperature: temperatura da precipitação em  $^{\circ}C$ ; Rend.: rendimento da precipitação em %.

FONTE: O autor (2020).

A temperatura mostra comportamento inversamente proporcional ao rendimento, enquanto o pH apresenta tendência de aumento do rendimento por volta do pH igual a 4, essa situação foi observada em todos os grupos de precipitação (FIGURA 19). Maiores rendimentos estão relacionados à diminuição das forças repulsivas entre as moléculas de ligninas, em que na precipitação ácida essas forças diminuem conforme a temperatura diminui e em maiores concentrações íons de  $H^+$  (ZHU, 2015).



Os coeficientes de determinação apresentados na Tabela 9 foram baixos, sendo os menores nas precipitações com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Grupos 1 e 3) e os maiores na precipitação com  $\text{HCl}$  (Grupos 2 e 4). Com exceção do coeficiente de determinação ajustado para o grupo 2, todos os outros podem ser considerados baixos. Contudo, os ajustes do modelo foram significativos para os quatro grupos de tratamentos ( $F$  calculado  $>$   $F$  crítico), mostrando que mesmo baixos, os coeficientes de determinação ajustados não são fruto de mero acaso e da interdependência entre as variáveis (GLANTZ, 2011).

O valor-p é o maior valor de nível de significância para o qual o teste é significativo, ou seja, é o maior valor para que se rejeite a hipótese nula (LAPPONI, 2005), usualmente o valor de corte para rejeitar a hipótese nula é de 0,05 (FERREIRA; PATINO, 2015). O valor-p apontou que a temperatura não é uma variável significativa para as regressões, especialmente para o grupo 4 de tratamentos, sendo que seu quadrado também foi sem significância. A variável pH teve mais significância para todos os grupos de tratamentos. Zhu; Theliander (2015) em trabalho semelhante também encontraram maior influência do pH do que da temperatura na variável rendimento. Pôr fim, a interseção das variáveis apresentou altas significâncias, indicando a importância da interação das variáveis independentes no rendimento da precipitação de lignina.

A Tabela 11 apresenta os resultados do teste de Tukey dos rendimentos da precipitação de lignina para cada grupo de tratamentos. A Tabela 12 apresenta a comparação dos rendimentos por agente protonador nas condições de maiores rendimentos por grupo.

TABELA 11 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DO RENDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE LIGNINA PARA CADA GRUPO DE TRATAMENTOS.

Variáveis independentes		Grupos de Tratamentos											
		1			2			3			4		
Temperatura	pH	Média	CV	Indicador	Média	CV	Indicador	Média	CV	Indicador	Média, %	CV	Indicador
30	8	30,53	2,24	fg	42,47	3,21	c	23,18	4,48	h	35,47	5,10	j
30	6	47,47	1,57	c	48,31	2,72	b	69,98	2,38	c	86,70	0,57	b
30	4	<b>57,48</b>	2,84	a	<b>51,41</b>	2,15	a	<b>97,05</b>	1,28	a	<b>93,98</b>	1,19	a
30	2	46,92	3,69	c	48,21	1,13	b	94,77	0,66	b	87,65	1,05	b
50	8	53,89	3,47	b	39,00	2,14	d	69,76	1,69	c	59,54	2,16	e
50	6	39,64	1,65	d	44,06	6,03	c	70,96	1,90	c	68,04	1,48	c
50	4	32,83	4,23	e	40,15	2,27	d	44,62	2,72	e	68,84	1,76	c
50	2	27,83	3,53	h	40,16	3,11	d	65,29	1,62	d	62,60	1,64	d
70	8	14,44	4,22	j	23,09	2,55	g	35,06	1,75	g	40,61	2,19	i
70	6	29,38	2,22	gh	29,65	2,73	f	36,43	5,24	g	53,73	2,10	f
70	4	31,10	5,47	f	36,75	4,06	e	44,21	4,38	ef	46,48	4,46	g
70	2	21,04	5,97	i	36,89	2,25	e	42,51	3,52	f	43,81	2,00	h
dms		1,70				1,71			1,82			1,65	
F calculado		1298,47				480,63			3747,66			3074,73	
F crítico								1,86					

1: Precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2: Precipitação da lignina do licor negro de *Eucalyptus* spp. com HCl; 3: Precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4: Precipitação da lignina do licor negro de *Pinus* spp. com HCl; Média: valores médios do rendimento da precipitação de lignina em porcentagem; CV: coeficiente de variação em porcentagem do rendimento da precipitação de lignina; Indicador: Dentro do grupo de tratamentos letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; dms: diferença mínima significativa.

FONTE: O autor (2020).

TABELA 12 - RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS (pH 4 a 30°C).

Agente protonador	Tipo de lignina					
	<i>Eucalyptus</i> spp.			<i>Pinus</i> spp.		
	Média	CV	Indicador	Média	CV	Indicador
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	57,48	2,84	a	97,05	1,28	a
HCl	51,05	2,15	b	93,98	1,19	b
dms		1,64			0,97	
F calculado		492,29			46,22	
F crítico			7,94			

Média: valores médios do rendimento da precipitação de lignina em porcentagem; CV: coeficiente de variação em porcentagem do rendimento da precipitação de lignina; Indicador: Dentro do tipo de lignina letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; dms: diferença mínima significativa.

FONTE: O autor (2020).

Em todos os tratamentos foram encontradas diferenças significantes (F calculado > F crítico), sendo os maiores rendimentos nas extrações realizadas a 30°C e a pH 4, comportamento também identificado nos gráficos de superfície (FIGURA 19). Temperatura e pH são os principais parâmetros que influenciam o rendimento, toda via as condições de precipitação e o sistema de retirada da lignina, centrifugação ou filtração, também podem influenciar o rendimento (HUBBE et al, 2019).

Os rendimentos encontrados neste trabalho foram superiores ao encontrado por Lopes (2018), que alcançou 30,25% na precipitação de lignina de licor negro de *Eucalyptus* spp. utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2 à temperatura de 60°C, e também aos encontrados por Andrade (2010), que variaram entre 30 a 50% na precipitação de lignina de licor negro de *Pinus* spp. utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes faixas de pH. Considerando que em temperaturas altas o rendimento da obtenção da lignina tende a cair (HUBBE et al, 2019), a utilização de temperaturas acima da temperatura ambiente pode justificar o menor rendimento dos trabalhos supracitados.

A presença, tipo e concentração de íons podem influenciar nos processos químicos (APARECIDA et al., 2007), a precipitação da lignina com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em que o ânion liberado é sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), teve rendimento significativamente maior (F calculado > F crítico) tanto para a extração a partir do licor negro de *Eucalyptus* spp. quanto para o de *Pinus* spp. em relação a precipitação da lignina foi feita com HCl, em que o ânion liberado é o cloreto (Cl<sup>-</sup>). A explicação para isso é a maior efetividade do ânion sulfato para precipitar a lignina (LOURENÇON, 2018), pois um ânion cosmotrópico, como o sulfato, possui alta afinidade com a água, já um ânion caotrópico, como o cloreto, possui pouca afinidade (MARCUS, 2009); e quanto mais moléculas de água se juntarem ao ânion maior será o rendimento da precipitação, pois a coagulação da lignina é facilitada.

Zhu; Theliander (2015) encontraram relação positiva com o teor de sólidos totais no licor negro com o rendimento da precipitação, situação que corrobora com as diferenças do rendimento entre lignina de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. Contudo, esses autores ressaltam que comparações como essas podem não ter valia quando as características químicas dos licores negros, como pH e concentrações de reagentes, forem diferentes.

O ácido sozinho não é capaz de dissolver a lignina, portanto o aumento do rendimento devido à queda no pH resulta em uma lignina mais fragmentada e de menor massa molar (ZHU, 2015; ZHU; THELIANDER, 2015). Porém sob altas concentrações de ácido pode ocorrer hidrólise, principalmente nas ligações do tipo éter (WASTOWSKI, 2018), e a quebra dessas ligações podem ser responsáveis pela queda de rendimento quando a precipitação da lignina foi conduzida a pH 2.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT DOS MAIORES RENDIMENTOS

##### 4.4.1 Determinação dos grupos hidroxila

Em termos de quantidade os grupos hidroxila (OH) são o segundo mais encontrados na lignina, ficando atrás apenas dos grupos metoxilas (WASTOWSKI, 2018). Os resultados da determinação dos teores de hidroxilas totais; fenólicas e alifáticas são demonstrados na Tabela 13.

TABELA 13 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICAS DOS TEORES DE HIDROXILAS.

Espécie	Ácido	OH totais		OH fenol		OH alif	
		Média	dms	Média	dms	Média	dms
<i>Eucalyptus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,43 a	0,28	3,16 b	0,27	6,27 a	0,11
	HCl	9,50 a		3,20 b		6,30 a	
<i>Pinus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,83 b	0,28	3,67 a	0,27	5,16 b	0,11
	HCl	8,56 b		3,67 a		4,88 c	

OH totais: teor de hidroxilas totais em porcentagem; OH fenol: teor de hidroxilas fenólicas em porcentagem; OH alif.: teor de hidroxilas alifáticas em porcentagem; Indicador: Dentro do tipo de hidroxila letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro; dms: diferença mínima significativa.

FONTE: O autor (2020).

Os teores de hidroxilas totais não sofreram interferência do agente protonador utilizado, contudo a lignina kraft de *Eucalyptus* spp. apresentou maior teor de hidroxilas totais do que a lignina kraft de *Pinus* spp., devido a maior degradação química durante o processo kraft de polpação, pois esse teor aumenta com a

fragmentação dos oligômeros da lignina (MELO, 2013). Esse fenômeno está relacionado à maior presença de ligações do tipo éter na madeira de folhosas (CHIANG; FUNAOKA, 1990), que são ligações mais susceptíveis à degradação química e, no processo kraft de polpação, são clivadas (CHIANG; FUNAOKA, 1990; GOMIDE; GOMES, 2015; WASTOWSKI, 2018), fazendo com que os átomos de carbono dessas ligações fiquem disponíveis para se ligarem aos íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) liberados pelo NaOH (MELRO et al., 2018).

O teor de hidroxilas fenólicas não varia em função do agente protonador para ambas as espécies. Já o teor de hidroxilas alifáticas da lignina kraft de *Eucalyptus* spp. não sofre influência do agente protonador, comportamento não reproduzido no teor de hidroxilas alifáticas da lignina kraft de *Pinus* spp. sendo maior quando é usado  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Considerando que a presença de hidroxilas está ligada à quebra de ligações no processo kraft (MELRO et al., 2018) na polpação da madeira de *Eucalyptus* spp. a maioria das quebras de ligações aconteceram na região alifática. Já na polpação da madeira de *Pinus* spp. a maioria das ligações quebradas são as  $\beta$ -aril éter (RIBEIRO et al., 2019), causando aumento no teor de hidroxilas fenólicas desse material.

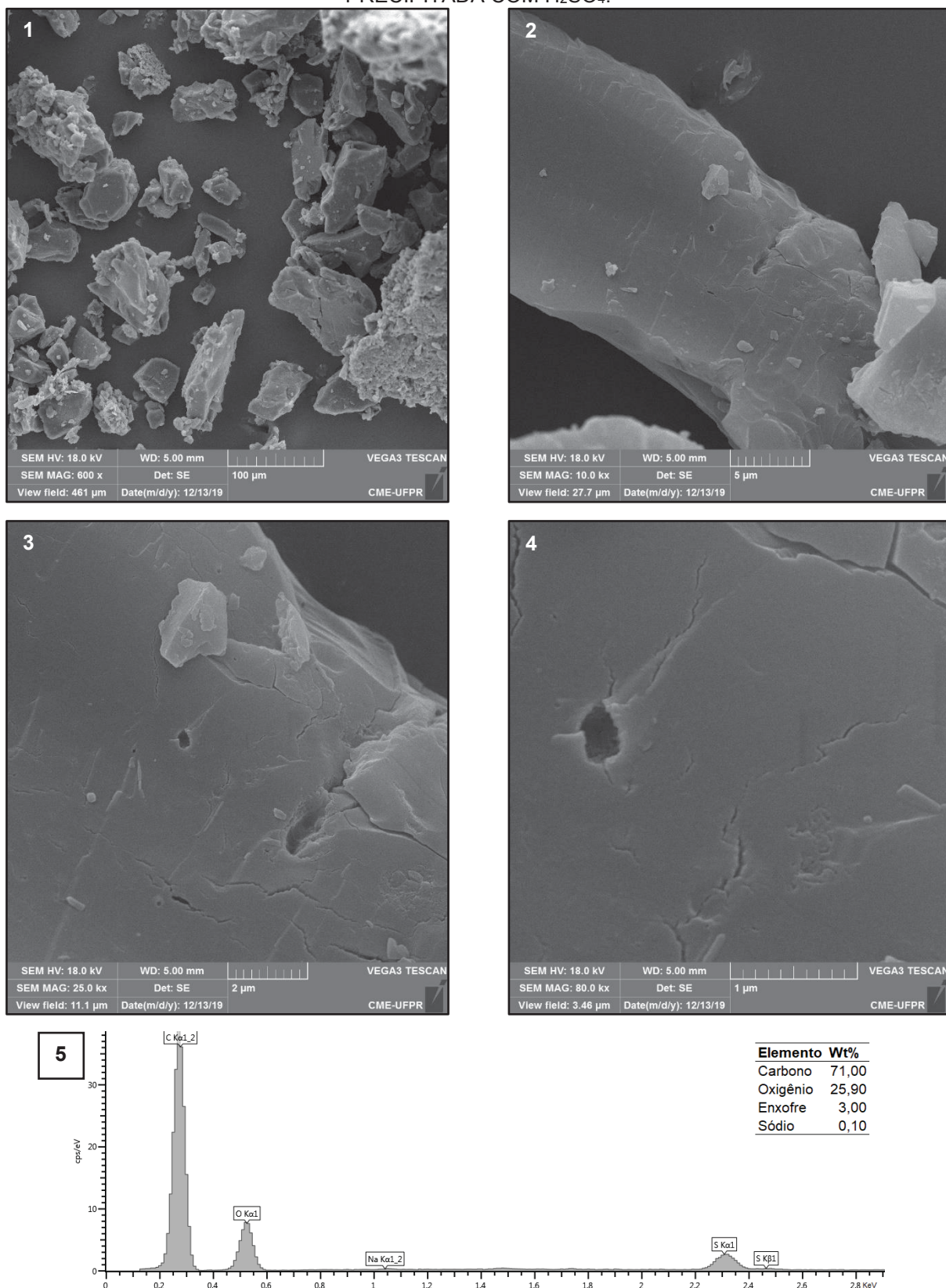
Os radicais hidroxila apresentam potencial para realizar ligações de hidrogênio com outras substâncias (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016). Para o uso da lignina como alternativa ao fenol em adesivos ou em outros compostos fenólicos há maior interesse pelo teor de hidroxilas fenólicas (HU et al, 2011), inclusive modificações químicas para substituição dos grupos metoxila por grupos hidroxila no anel aromático da lignina são empregadas para melhorar a reatividade de adesivos à base de lignina (FREITAS et al., 2019). Considerando os resultados a lignina kraft de *Pinus* spp. apresenta anel aromático mais reativo.

#### 4.4.2 Morfologia e composição química elementar

As Figuras 20, 21, 22 e 23 mostram os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para os quatro tipos de ligninas analisadas.



FIGURA 20 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE *Eucalyptus* spp. PRECIPITADA COM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

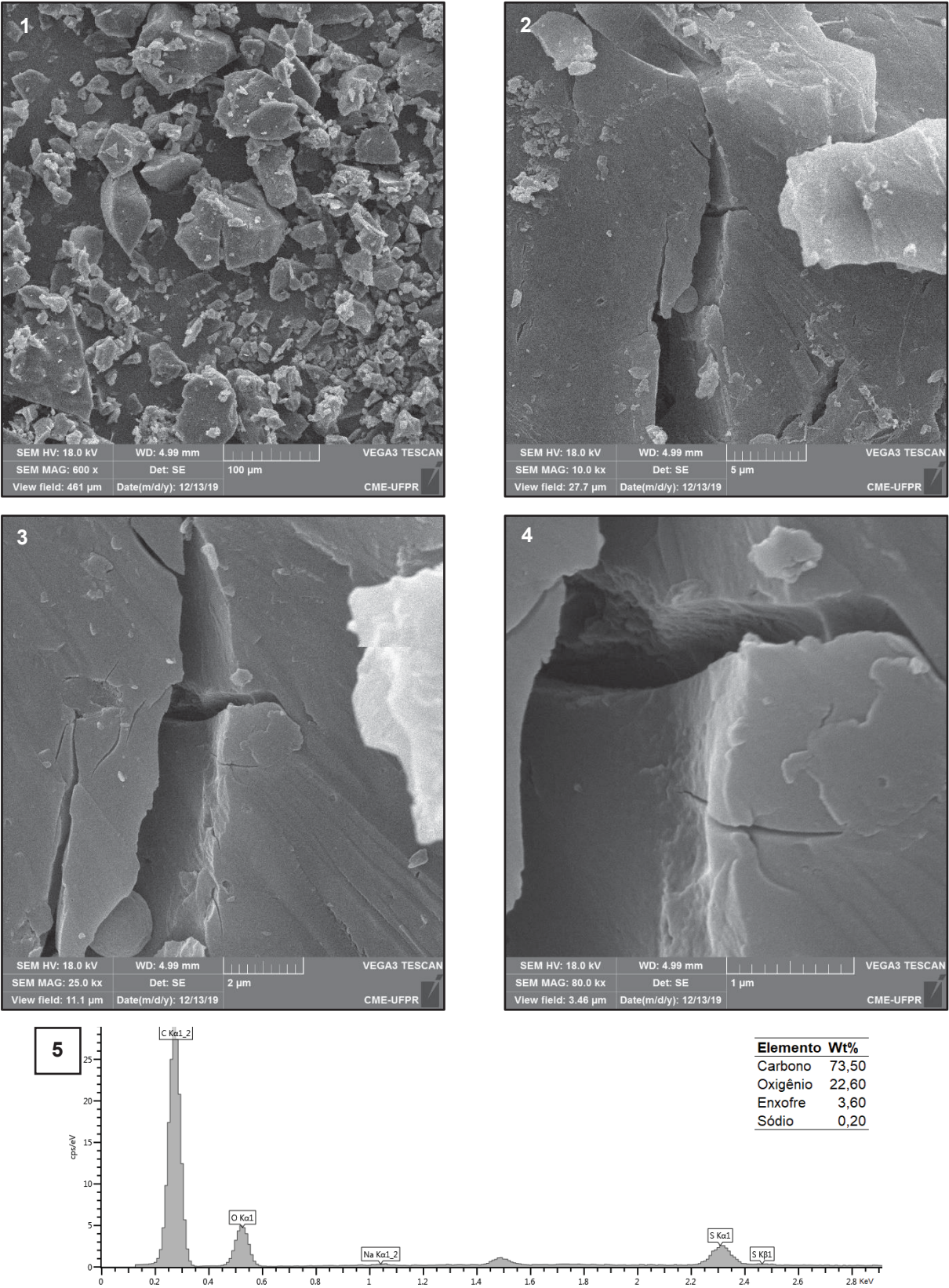


1: Imagem com aumento de 600x; 2: Imagem com aumento de 10kx; 3: Imagem com aumento de 25kx; 4: Imagem com aumento de 80kx; 5: Espectro de EDS.

FONTE: O autor (2020).



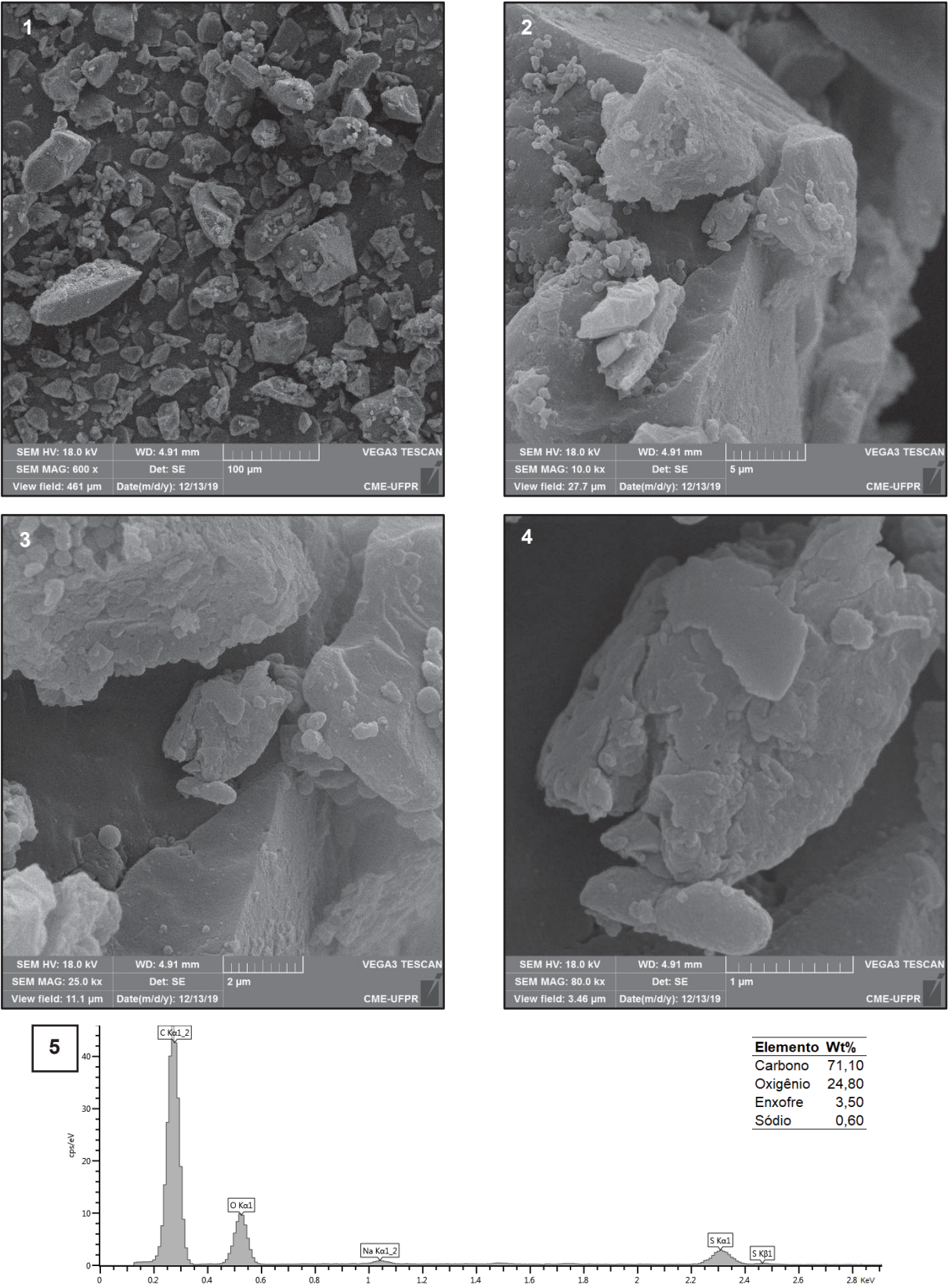
FIGURA 21 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE *Eucalyptus* spp. PRECIPITADA COM HCl.



1: Imagem com aumento de 600x; 2: Imagem com aumento de 10kx; 3: Imagem com aumento de 25kx; 4: Imagem com aumento de 80kx; 5: Espectro de EDS.  
FONTE: O autor (2020).



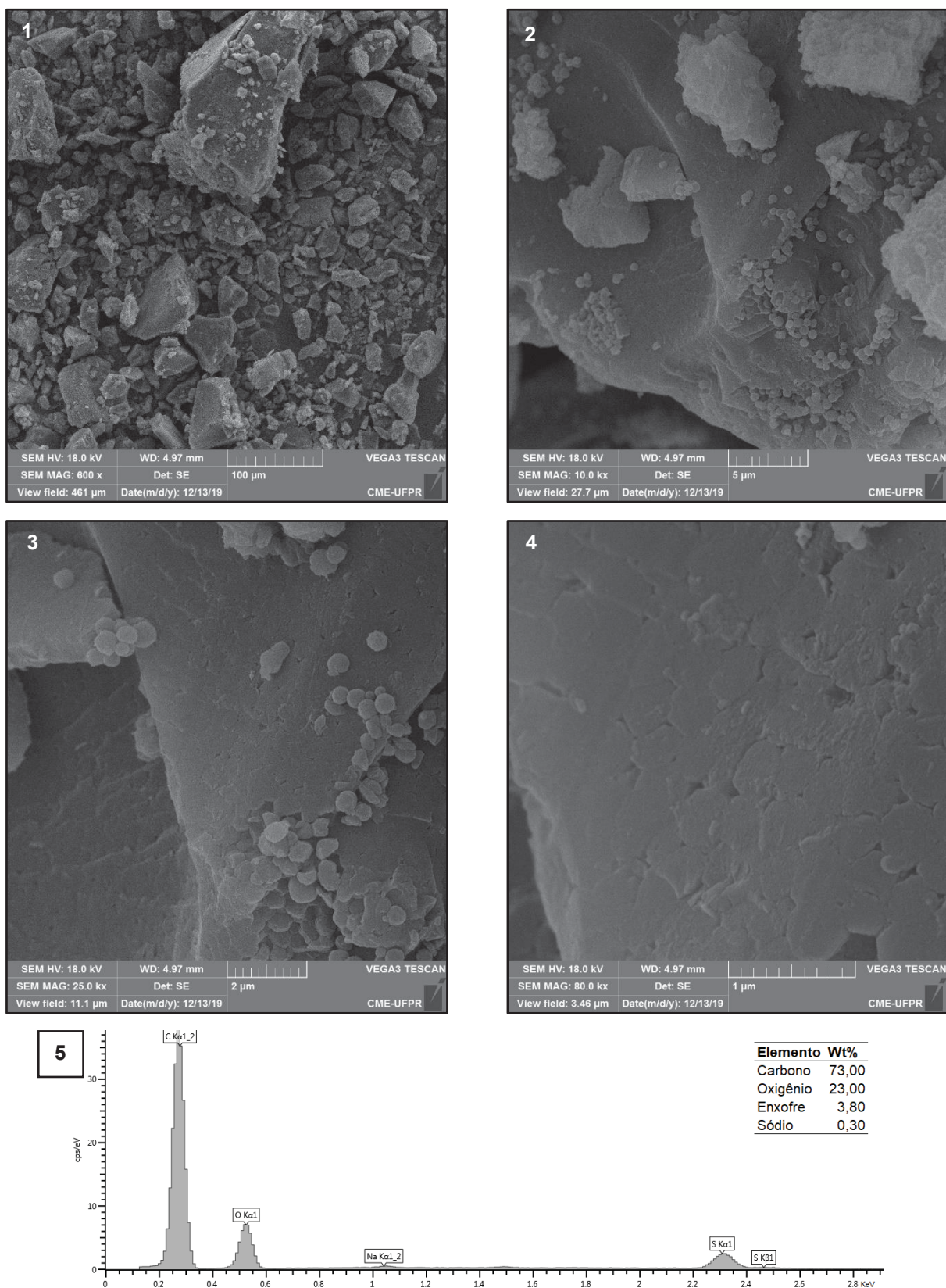
FIGURA 22 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE *Pinus* spp. PRECIPITADA COM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



1: Imagem com aumento de 600x; 2: Imagem com aumento de 10kx; 3: Imagem com aumento de 25kx; 4: Imagem com aumento de 80kx; 5: Espectro de EDS.  
FONTE: O autor (2020).



FIGURA 23 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DA LIGNINA KRAFT DE *Pinus* spp. PRECIPITADA COM HCl.



1: Imagem com aumento de 600x; 2: Imagem com aumento de 10kx; 3: Imagem com aumento de 25kx; 4: Imagem com aumento de 80kx; 5: Espectro de EDS.  
FONTE: O autor (2020).

Para todos os tipos de ligninas foram encontradas partículas de formatos irregulares. Nas imagens de maiores aumentos (10kx, 25kx e 80kx) é possível verificar a diferença na aparência superficial. As ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. são muito menos rugosas do que as ligninas kraft de *Pinus* spp. Essa superfície lisa está relacionada com a maior afinidade com a água (JIANG et al., 2019), resultados que corroboram com os da análise de teor de hidroxilas totais (TABELA 13), pois as ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. apresentaram maiores teores de hidroxilas do que as precipitadas de *Pinus* spp.

A lignina kraft tem a tendência de apresentar micropartículas no formato esférico, porém a presença de hidroxilas pode impedir esse comportamento (JEONG et al., 2018; KÖHNKE et al., 2019). Está evidenciado nas imagens de aumentos 10kx e 25kx das ligninas kraft de *Pinus* spp. a forte presença de microesferas, já nas ligninas kraft de *Eucalyptus* spp., que tem os maiores teores de hidroxilas totais, quase não há microesferas.

O maior teor de elemento presente nas ligninas foi o carbono, acima de 70% m m<sup>-1</sup>, seguido pelo elemento oxigênio, acima de 22%, tendência comum nesse tipo de material orgânico rico em grupos oxigenados (VAZ JÚNIOR et al., 2020).

Dentre os contaminantes que podem impedir o uso da lignina kraft, os mais danosos são os sulfurados que, inclusive, atrapalham o processo de despolimerização da lignina na tentativa de se obter derivados de maior valor agregado (DANIEL et al., 2019). O teor de enxofre da lignina kraft varia entre 1 a 3% da massa seca do polímero (MANDLEKAR et al., 2018), e os valores encontrados nesse trabalho pela análise de EDS são próximos ao valor superior reportado, 3,00% m m<sup>-1</sup> na lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,60% m m<sup>-1</sup> na lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada por HCl; 3,50% m m<sup>-1</sup> na lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 3,80% m m<sup>-1</sup> lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada por HCl, mostrando a tendência de maior sujidade por enxofre em ligninas precipitadas com HCl.

A contaminação por enxofre na lignina kraft acontece pela ligação de um radical sulfidríla (-SH) no carbono  $\alpha$  da cadeia de propano (MELRO et al., 2018). Como as ligninas foram lavadas até paridade da condutividade da água de entrada e água de saída é provável que os traços de enxofre encontrados sejam na maior parte esse radical e não sais residuais do processo kraft pois o teor de sódio, que pode estar na forma de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), foi muito baixo em todas as ligninas analisadas.

#### 4.4.3 Poder calorífico superior (PCS) e teor de cinzas

A queima direta da lignina kraft não é uma opção muito vantajosa, contudo o seu uso como aditivo na compactação da biomassa lignocelulósica para fins energéticos é uma opção para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e energética de pellets e briquetes (PEREIRA et al., 2016; BOSCHETTI et al., 2019a; BOSCHETTI et al., 2019b). Os resultados do poder calorífico superior (PCS) e do teor de cinzas das ligninas estudadas se encontram na Tabela 14.

TABELA 14 - RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO PODER CALORÍFICO E DO TEOR DE CINZAS.

Espécie	Ácido	PCS		Cinzas	
		Média	dms	Média	dms
<i>Eucalyptus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6070,00 b	106,86	20,60 d	0,05
	HCl	6027,50 b		24,39 c	
<i>Pinus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6276,50 a		32,64 b	
	HCl	6253,50 a		35,50 a	

PCS: poder calorífico superior em kcal kg<sup>-1</sup>; Cinzas: teor de cinzas em %; Indicador: Dentro do parâmetro letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; dms: diferença mínima significativa.

FONTE: O autor (2020).

O agente protonador não provocou diferenças estatisticamente relevantes no PCS, contudo as ligninas de *Pinus* spp. apresentaram resultados mais atrativos, e isso está relacionado à maior quantidade de ligações do tipo carbono-carbono que por serem livres de oxigênio, elemento que contribui negativamente no PCS (CORTEZ; LORA; GÓMES, 2014), liberam mais calor durante a combustão. Por outro lado, quando o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é utilizado como agente protonador as ligninas apresentaram menor teor de cinzas, que também prejudicam o PCS (BONFATTI JÚNIOR et al., 2019a). Portanto para fins energéticos o uso do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é mais adequado.

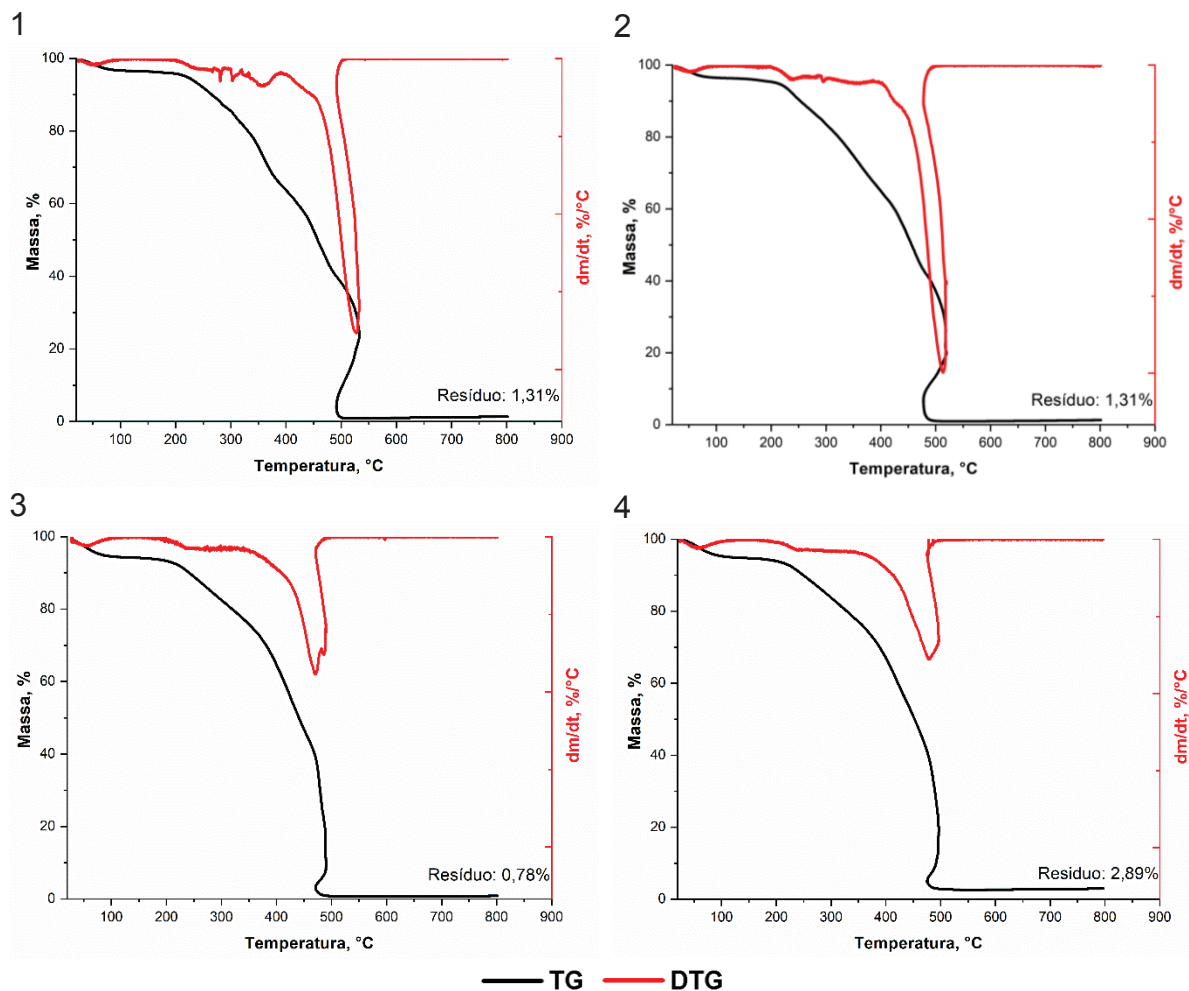
As ligninas precipitadas apresentam ganhos de PCS na ordem de 60% para *Eucalyptus* spp. e 70% para *Pinus* spp. quando comparados com os resultados energéticos dos licores negros originais, que são inferiores a 3800 kcal kg<sup>-1</sup>, mostrando que a precipitação elimina considerável fração de substâncias que apresentam PCS inferiores ao da lignina, como os carboidratos, e também provável redução do teor de compostos inorgânicos do material.



#### 4.4.4 1 Propriedades térmicas

Na Figura 24 são apresentados os termogramas que representam as perdas de massa das ligninas kraft estudadas em atmosfera oxidativa.

FIGURA 24 - TERMOGRAMAS DAS LIGNINAS KRAFT EM ATMOSFERA OXIDATIVA (AR).



1: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; 2: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; 3: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; 4: Lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl; TG: curva termogravimétrica; DTG: derivada da curva termogravimétrica.

FONTE: O autor (2020).

A primeira perda de massa ocorreu a  $\sim 53^\circ C$  para todas as ligninas estudadas, sendo que perdas nessa temperatura estão relacionadas com a umidade da amostra (VAZ JUNIOR et al., 2020), nas ligninas de *Eucalyptus* spp. perdeu-se 1,80% enquanto nas ligninas de *Pinus* spp. a perda foi de 2,30%. A maior presença de hidroxilas nas ligninas de *Eucalyptus* spp. não correspondeu em maior dificuldade de dessorção de água.

É natural que na lignina kraft sejam encontrados carboidratos, pois o processo de polpação não é totalmente seletivo e dissolve considerável porção desses compostos, especialmente a fração amorfa (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2009). Além disso, tem a presença de complexos lignina-carboidrato, que podem ser formados durante a polpação química e *in vivo* pela planta (LETUMIER et al. 2003). O pico característico da degradação dos carboidratos na análise termogravimétrica ocorre a  $\sim 235^{\circ}\text{C}$  (SANTOS et al, 2014; LOURENÇON et al., 2015). No presente estudo esse pico apresentou menor perda de massa nas ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. do que nas ligninas kraft de *Pinus* spp. (Lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (LKES): 4,44%; Lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl (LKEC): 5,23%; Lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (LKPS): 6,83%; Lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl (LKPC): 6,33%).

Os carboidratos são substâncias hidrofílicas (CARDOSO; CARVALHO; SABADINI, 2012) e, portanto, podem estar ligados com a primeira perda de massa relaciona à umidade da amostra, uma vez que as ligninas de *Pinus* spp. apresentaram maior presença de umidade mesmo tendo menor teor de hidroxilas totais.

Na degradação térmica da lignina, eventos no intervalo de 280 a  $400^{\circ}\text{C}$  estão relacionados à quebra de compostos das cadeias alifáticas como álcoois alifáticos, ácidos e ésteres por volta de  $300^{\circ}\text{C}$  (GAMBARATO, 2014) e por último, no intervalo de 370 a  $400^{\circ}\text{C}$ , à clivagem de ligações C-C que são muito estáveis (BREBU; VASILE, 2010). Nesse intervalo, a perda de massa nas ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. (23%) foi maior do que nas de *Pinus* spp. (18%).

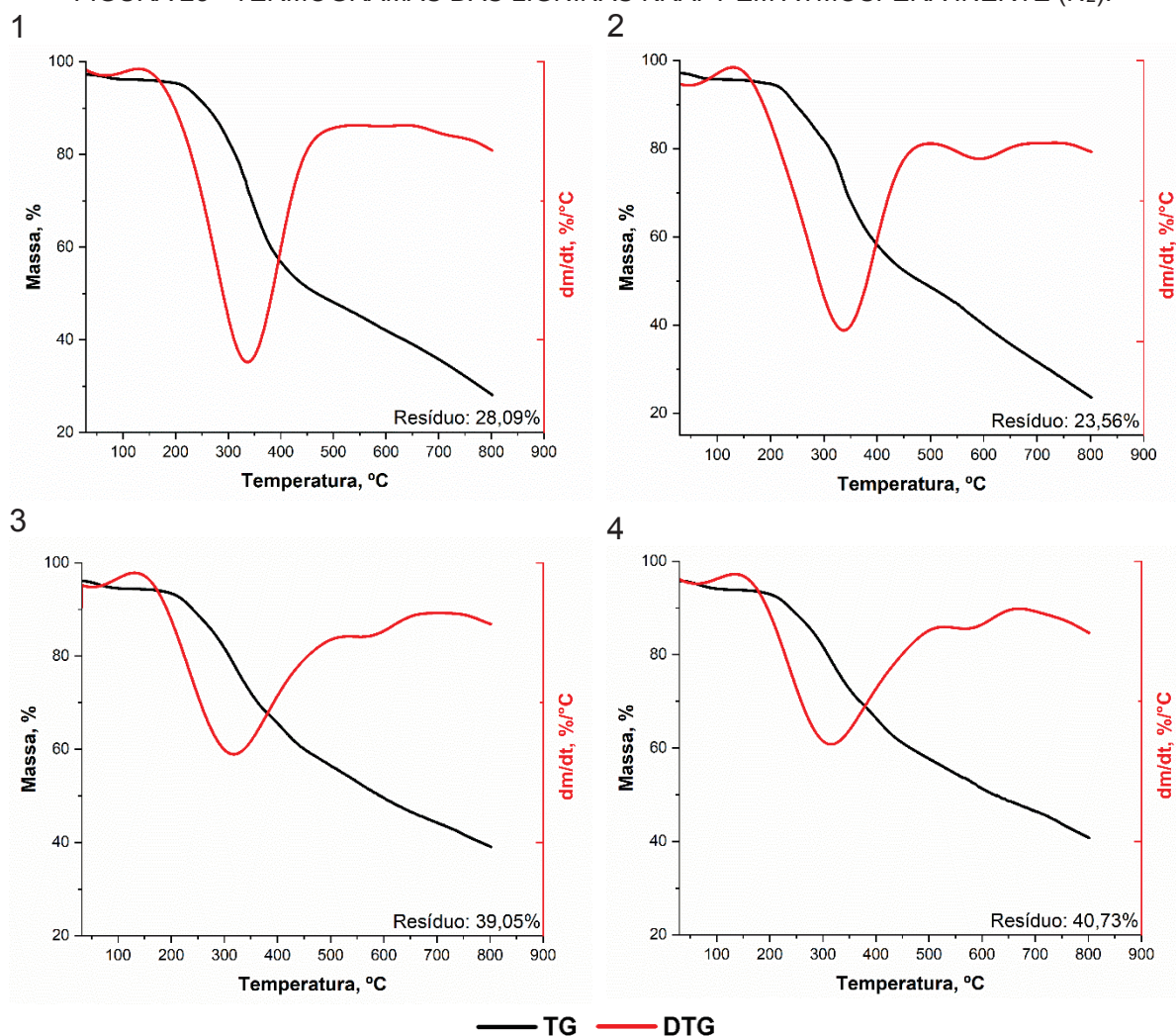
Já no intervalo entre 400 a  $500^{\circ}\text{C}$ , em que ocorre o ápice da degradação da lignina (KIM et al., 2014), as ligninas kraft de *Pinus* spp. se mostraram menos estáveis termicamente. Nessa faixa essas ligninas perderam toda a massa que ainda tinham, por volta de 63,5%, enquanto as ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. perderam por volta de 27,0%, sobrando 37,0% de massa para ser quebrada em temperaturas superiores a  $500^{\circ}\text{C}$ . O esperado é que a lignina de kraft de *Pinus* spp. fosse mais resistente termicamente devido à maior presença de estruturas do tipo guaiacil (POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012). Contudo, essa menor estabilidade indica que no processo polpação, frações menos estáveis foram solubilizadas, enquanto que as mais estáveis permaneceram na polpa celulósica, uma vez que o número kappa da polpação foi maior para *Pinus* spp. ( $50 \pm 1$ ) do que para *Eucalyptus* spp. ( $17 \pm 1$ ), mesmo com a maior carga alcalina aplicada na madeira de *Pinus* spp.

O tipo de ácido utilizado (protonador) não influenciou na temperatura máxima de trabalho das ligninas, sendo a de *Eucalyptus* spp. de 200°C e a de *Pinus* spp. de 190°C, diferença pouco substancial para comparação de estabilidade térmica.

A massa em resíduo termoestável em atmosfera oxidativa está relacionada com os compostos inorgânicos. Nessa fração foi observada influência do agente protonador na lignina kraft de *Pinus* spp., em que o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proporcionou menor resíduo do que o HCl, resultado em linha com os teores de cinzas (TABELA 14).

Na Figura 25 são apresentados os termogramas que demonstram as perdas de massa das ligninas kraft estudadas em atmosfera inerte.

FIGURA 25 - TERMOGRAMAS DAS LIGNINAS KRAFT EM ATMOSFERA INERTE (N<sub>2</sub>).



1: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; 3: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4: Lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl; TG: curva termogravimétrica; DTG: derivada da curva termogravimétrica.  
 FONTE: O autor (2020).

A temperatura de desidratação e a temperatura máxima de trabalho se mantiveram iguais às da atmosfera oxidativa, contudo o resíduo termoestável foi superior em função da atmosfera utilizada. A Tabela 15 mostra os valores dos resíduos em ambas as atmosferas e o teor de material carbonáceo.

TABELA 15 - RESULTADOS DOS RESÍDUOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.

Espécie	Ácido	Atmosfera		Material carbonáceo (%)
		Oxidativa	Inerte	
<i>Eucalyptus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,31	28,09	26,78
	HCl	1,31	23,56	22,25
<i>Pinus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,78	39,05	38,27
	HCl	2,89	40,73	37,84

FONTE: O autor (2020).

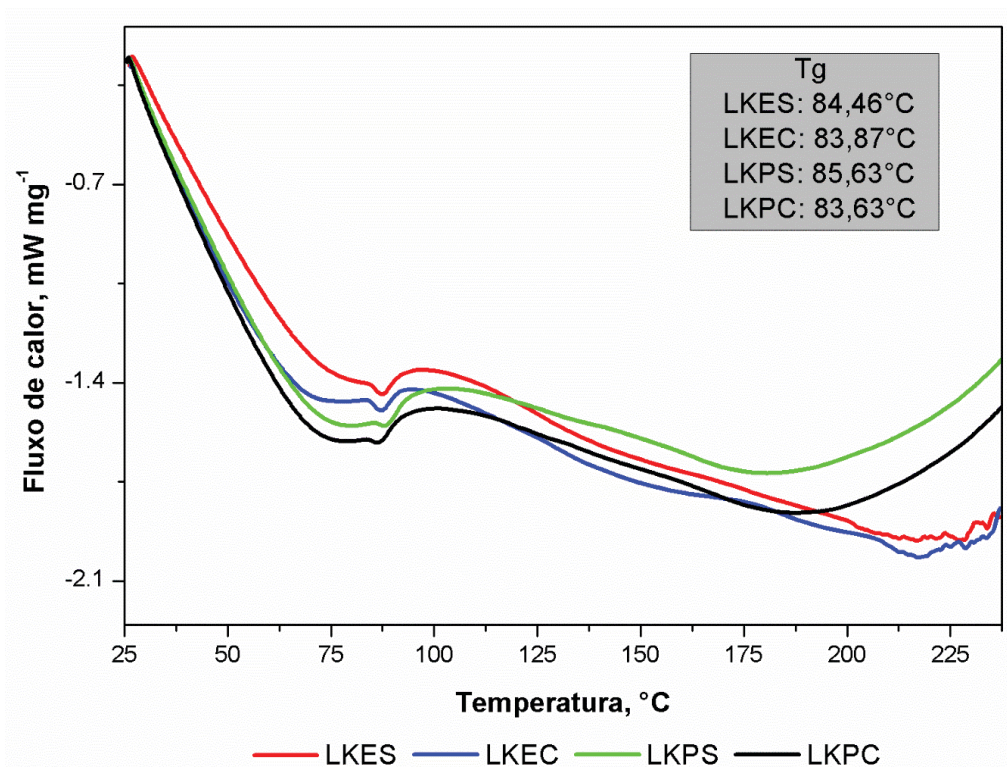
O material carbonáceo obtido por meio de tratamento térmico de compostos fenólicos é rico em fulerenos (D'ARRIGO, 2011), forma alotrópica de carbono, que apresenta menor estabilidade apenas quando comparado com o diamante e grafite (SZWACKI; SADRZADEH; YAKOBSON, 2007). Os fulerenos são nanomoléculas esféricas de carbono que servem de matéria-prima para a produção de nanos-tubos de carbono (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Dentro dessa classe de materiais, o grafeno, que é uma malha de anéis hexagonais de carbono, pode ser obtido a partir da lignina, pois o fenol também é formado por hexanos de carbono (MAHMOOD et al., 2019). Nesse estudo, a precipitação de lignina com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provocou o aumento do teor de material carbonáceo na lignina kraft de *Eucalyptus* spp., sendo a mais indicada quando o objetivo é obter fulerenos a partir desta fonte de matéria-prima.

No presente trabalho, as ligninas kraft apresentaram Tg próximas a ~84°C, com diferenças pouco substanciais (FIGURA 26). Contudo é possível observar a tendência de queda na Tg quando se usa HCl como agente protonador ao ponto que a lignina kraft de *Pinus* spp. quando precipitada com HCl apresentou o menor valor, resultado que vai contra a tendência de ligninas de coníferas terem maior Tg do que as ligninas de folhosas (DOHERTY; MOUSAVION; FELLOWS, 2011). Menor Tg está associada à menor massa molar do polímero (CHAFRAN et al., 2019), relação já encontrada em vários tipos de lignina, inclusive a kraft (LAURICHESSE; AYÉROUS, 2014; LOURENÇON et al., 2015; GORDOBIL et al., 2016).



FIGURA 26 - CURVAS DSC DAS LIGNINAS KRAFT.



LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl; Tg: temperatura de transição vítrea.

FONTE: O autor (2020).

#### 4.4.5 Colorimetria e espectroscopia no visível (VIS)

A Tabela 16 mostra os resultados da análise estatística dos parâmetros colorimétricos.

TABELA 16 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA COLORIMETRIA DAS LIGNINAS KRAFT.

Espécie	Ácido	L*	a*	b*	C	h*
<i>Eucalyptus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36,45 c	8,20 b	18,28 c	20,04 c	65,84 c
	HCl	32,35 d	6,49 c	12,18 d	13,81 d	61,95 d
<i>Pinus</i> spp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,03 b	9,82 a	23,28 a	25,17 a	67,13 b
	HCl	45,96 a	7,87 b	19,92 b	21,52 b	68,44 a
dms		1,01	0,35	0,95	0,99	0,01

L\*: luminosidade; a\*: coordenada cromática (verde-vermelho); b\*: coordenada cromática (azul-amarelo); C: saturação da cor; h\*: ângulo de tinta. Indicador: Dentro do parâmetro letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; dms: diferença mínima significativa.

FONTE: O autor (2020).

As diferenças estatísticas indicam que as ligninas de *Pinus* spp. são mais claras, mais avermelhadas, mais amareladas e apresentam cores mais saturadas do que as ligninas de *Eucalyptus* spp. A tonalidade ou ângulo de matiz (h\*) define a cor



em si (BONFATTI JÚNIOR; LENGOWSKI, 2018). Nesse sentido as cores resultantes foram significativamente diferentes. A Tabela 16 e a Figura 27 expressam essas diferenças.

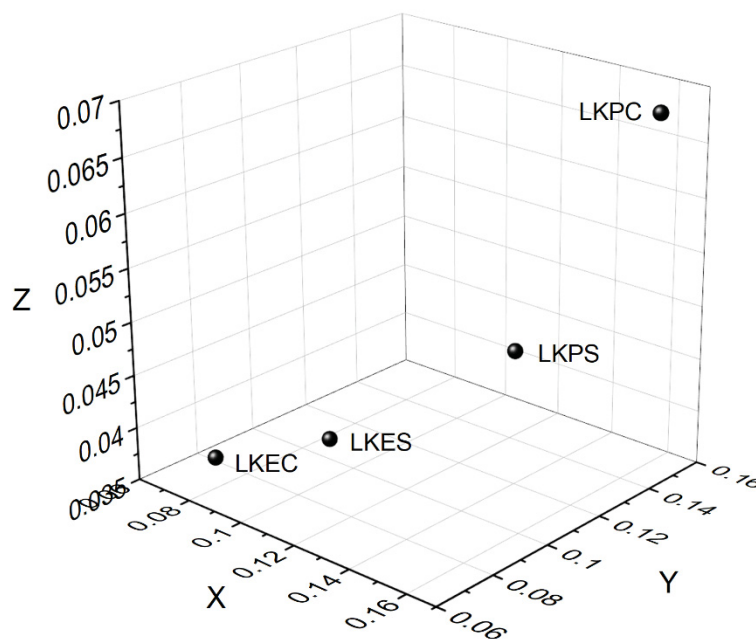
TABELA 17 - DIFERENÇAS DAS CORES ENTRE AS LIGNINAS KRAFT.

Comparação	$\Delta E$	Percepção*
LKES-LKEC	7,54	Muito perceptível
LKES-LKPS	7,66	Muito perceptível
LKES-LKPC	9,65	Muito perceptível
LKEC-LKPS	15,09	Muito perceptível
LKEC-LKPC	19,28	Muito perceptível
LKPS-LKPC	5,53	Perceptível

LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl;  $\Delta E$ : diferença na cor; \* percepção a olho nu da diferença na cor proposta por Hikita; Toyoda; Azuma (2001).

FONTE: O autor (2020).

FIGURA 27 - POSICIONAMENTO DAS CORES NO SISTEMA CIEXYZ.



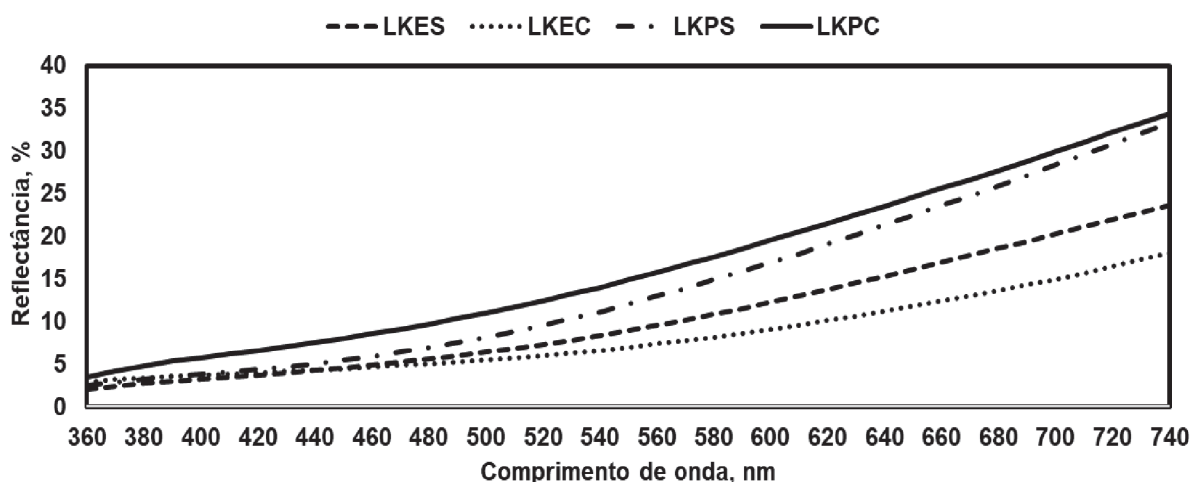
LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl; Eixo X: valores transformados de  $a^*$ ; Eixo Y: valores transformados de  $b^*$ ; Eixo Z: valores transformados de  $b^*$ .

FONTE: O autor (2020).

As diferenças encontradas entre as cores das ligninas kraft foram elevadas, ao ponto de serem distinguíveis a olho nu, inclusive para as ligninas precipitadas a partir do licor negro de *Pinus* spp. que foram as que tiveram menor  $\Delta E$  comparativo. A representação espacial no sistema CIEXYZ com escalas compatíveis também

resultou em pontos distintos e distantes entre si, destacando mais uma vez a diferença colorimétrica encontrada. Além das diferenças nos parâmetros colorimétricos, a análise espectral VIS e a análise de componentes principais (PCA) dos espectros também encontraram diferenças entre as ligninas conforme mostrado nas Figuras 28 e 29.

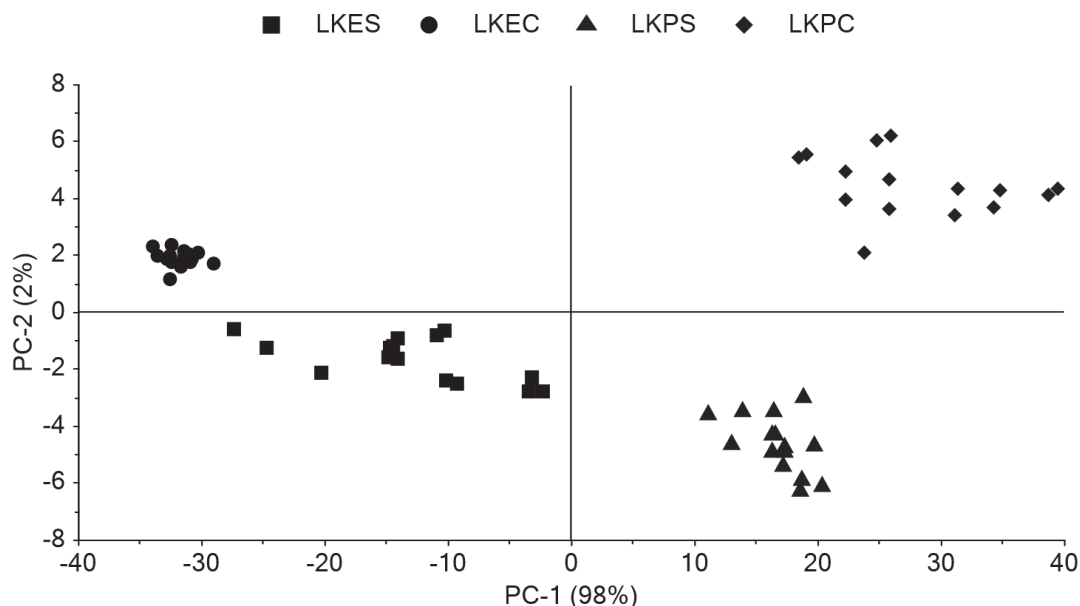
FIGURA 28 - CURVAS DE REFLECTÂNCIA VIS DAS LIGNINAS KRAFT.



LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl.

FONTE: O autor (2020).

FIGURA 29 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DOS ESPECTROS VIS COLETADOS.



LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl.

FONTE: O autor (2020).

Apesar de distintos, os quatro espectros apresentam comportamento iguais, a baixa reflectância na luz violeta, azul e verde, dentro do intervalo de comprimento de onda entre 400 a 520 nm, o que contribuí para a cor marrom escura (FAN; GAO, CHEN, 2010) típica da lignina kraft (ZHANG et al., 2017) e a partir do comprimento de onda 540 nm a reflectância de todas as ligninas aumentaram consideravelmente, sendo esse aumento mais acentuado nas ligninas de *Pinus* spp. Em relação ao agente protonador, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provocou maior reflectância na lignina kraft de *Eucalyptus* spp., enquanto a maior reflectância para a lignina kraft de *Pinus* spp. foi obtida a partir da precipitação com HCl. Esses valores estão em linha com os valores da luminosidade (L\*) apresentados na Tabela 15, sendo que quanto maior a reflectância maior a luminosidade do material.

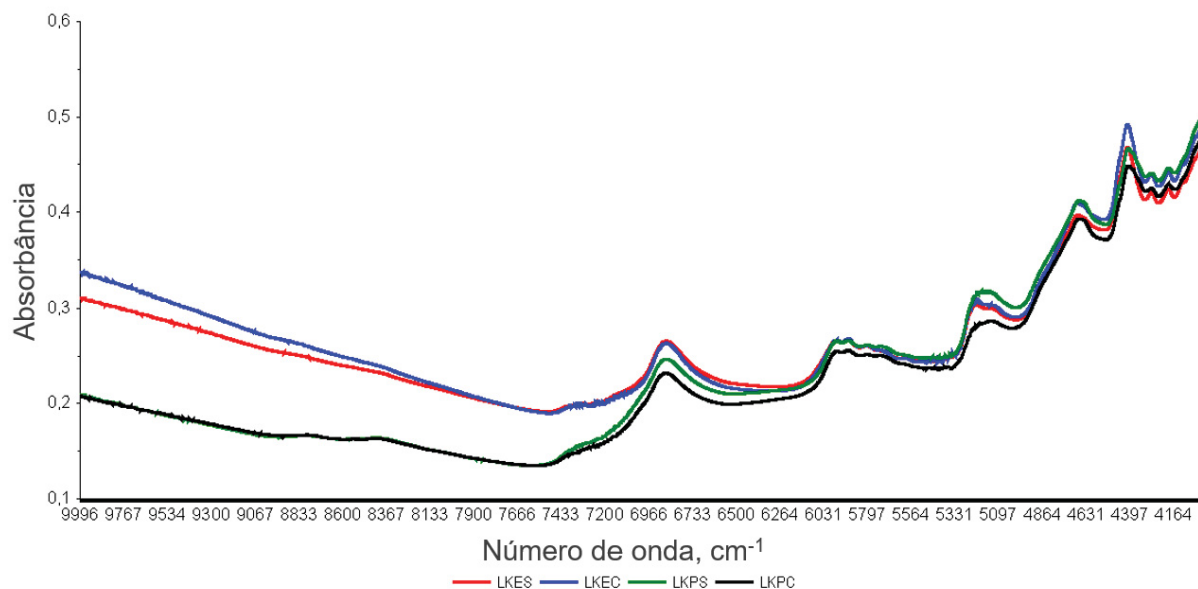
A partir da Análise de Componentes Principais (PCA) pode-se fazer uma classificação qualitativa de materiais conhecendo-se apenas os respectivos espectros (ROGGO et al, 2007). Esse método quimiométrico tem como objetivos extrair as informações mais importantes dos dados, compactar o conjunto de dados mantendo apenas essas informações importantes, simplificar o conjunto de dados e analisar a estrutura das variáveis (ABDI; WILLIAMS, 2010). No presente trabalho foi possível discriminar os quatro tipos de ligninas produzidos, pelo PC-1, o qual distinguiu as ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. (PC-1 negativo) das ligninas kraft de *Pinus* spp. (PC-1 positivo). Já o PC-2 diferenciou as ligninas precipitadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PC-2 negativo) das precipitadas com HCl (PC-2 positivo), resultados obtidos sem nenhum tratamento matemático, o que representa, no mínimo, ligeira vantagem pois demanda de menor esforço computacional.

#### 4.4.6 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

Os espectros médios do NIR para as ligninas se agruparam em relação ao tipo de madeira na faixa entre 10000 a 7000 cm<sup>-1</sup>, distinguindo-se visualmente as ligninas de *Eucalyptus* spp. das de *Pinus* spp. (FIGURA 30). Esse agrupamento permaneceu na Análise de Componentes Principais (PCA) pois pelo PC-1 distinguiu-se as ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. (PC-1 positivo) das ligninas kraft de *Pinus* spp. (PC-1 negativo). Já o tipo de ácido utilizado foi diferenciado pela PC-2 apenas para as ligninas kraft de *Pinus* spp. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no PC-2 positivo e HCl no PC-2 negativo),

apesar de não serem separadas no PC-2 as ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. claramente se agruparam em função do agente protonador (FIGURA 31).

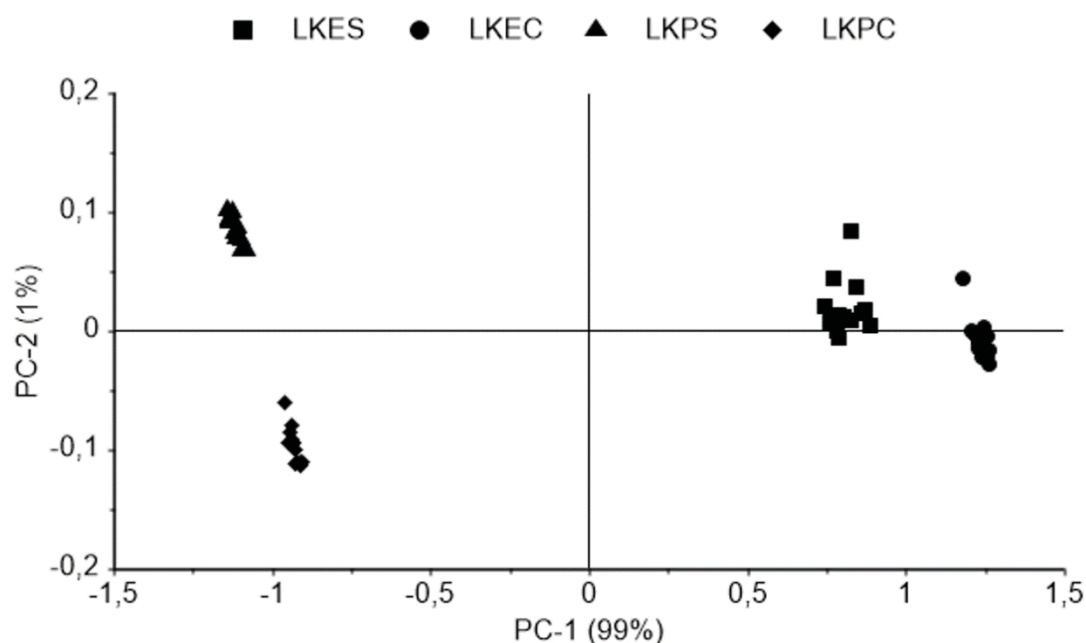
FIGURA 30 - ESPECTROS NIR MÉDIOS DAS LIGNINAS KRAFT.



LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl.

FONTE: O autor (2020).

FIGURA 31 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESPECTROS NIR COLETADOS.

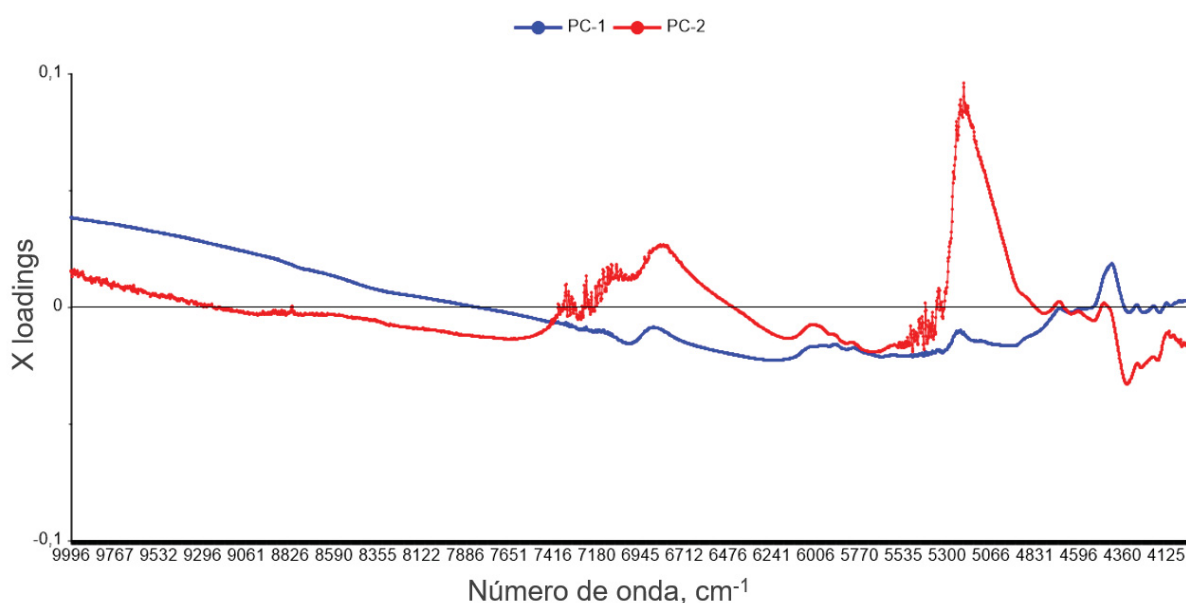


LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com  $H_2SO_4$ ; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl.

FONTE: O autor (2020).

Pelo gráfico de *loadings* é possível perceber que quase todas as bandas espectrais foram responsáveis pela separação dos dois componentes (FIGURA 32), contudo algumas bandas relacionadas à lignina não participaram dessas separações, bem como há bandas que são participativas em um só componente. A Tabela 18 mostra essas bandas, suas participações nos componentes, atribuições químicas e associação com a lignina.

FIGURA 32 - GRÁFICO DE LOADINGS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DAS LIGNINAS KRAFT ESTUDADAS.



FONTE: O autor (2020).

TABELA 18 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS VIBRACIONAS NIR DAS LIGNINA KRAFT.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração	Associação	PC-1	PC-2
8749	2° OT Ar C-H $\gamma$ , 2° OT C-H $\gamma$ , CH <sub>3</sub>	Grupos metilas aromáticos	-	-
8547	2° OT ass $\gamma$ C-H, HC=CH	Lignina	x	-
8420-8370	2° OT C-H $\gamma$	Grupos metilas	-	-
7353	2° OT C-H $\gamma$ , C-H	Lignina	-	x
7092	1° OT O-H $\gamma$	Hidroxilas fenólicas	-	x
7057	1° OT C-H $\gamma$ , C-H	CH associados ao anel aromático	-	x
6944	1° OT C-H $\gamma$ , C-H	Grupos CH ou CH <sub>2</sub> -	x	x
6913	1° OT O-H $\gamma$	Hidroxilas fenólicas	-	x
6874	1° OT O-H $\gamma$	Grupo fenólico com ligação do tipo éter	-	x
5980, 5978, 5974 e 5963	1° OT Ar C-H $\gamma$	Ligações C-H aromáticas	-	x
5935	1° OT Ar C-H $\gamma$	Anel aromático	x	-
5890	1° OT C-H $\gamma$	CH da lignina	x	-
5814 e 5816	1° OT C-H $\gamma$	Grupos metilas	x	x
5795	1° OT C-H $\gamma$	Grupos CH <sub>2</sub> -	x	x
5583	1° OT C-H $\gamma$	CH da lignina	x	-
5522	2° OT C-O $\gamma$	Lignina	x	-
4686	Ar C-H $\gamma$ , C=C $\gamma$	Lignina	-	-
4546	C-H $\gamma$ , C=O $\gamma$	Lignina	-	x
4411	C-H $\gamma$ , C-O $\gamma$	Lignina	x	-
4280	C-H $\gamma$ , C-H <sub>2</sub> $\gamma$	Lignina	-	x
4195	Sem atribuição	Lignina	-	x
4014	C-O $\gamma$ , C-C $\gamma$	Lignina	-	x

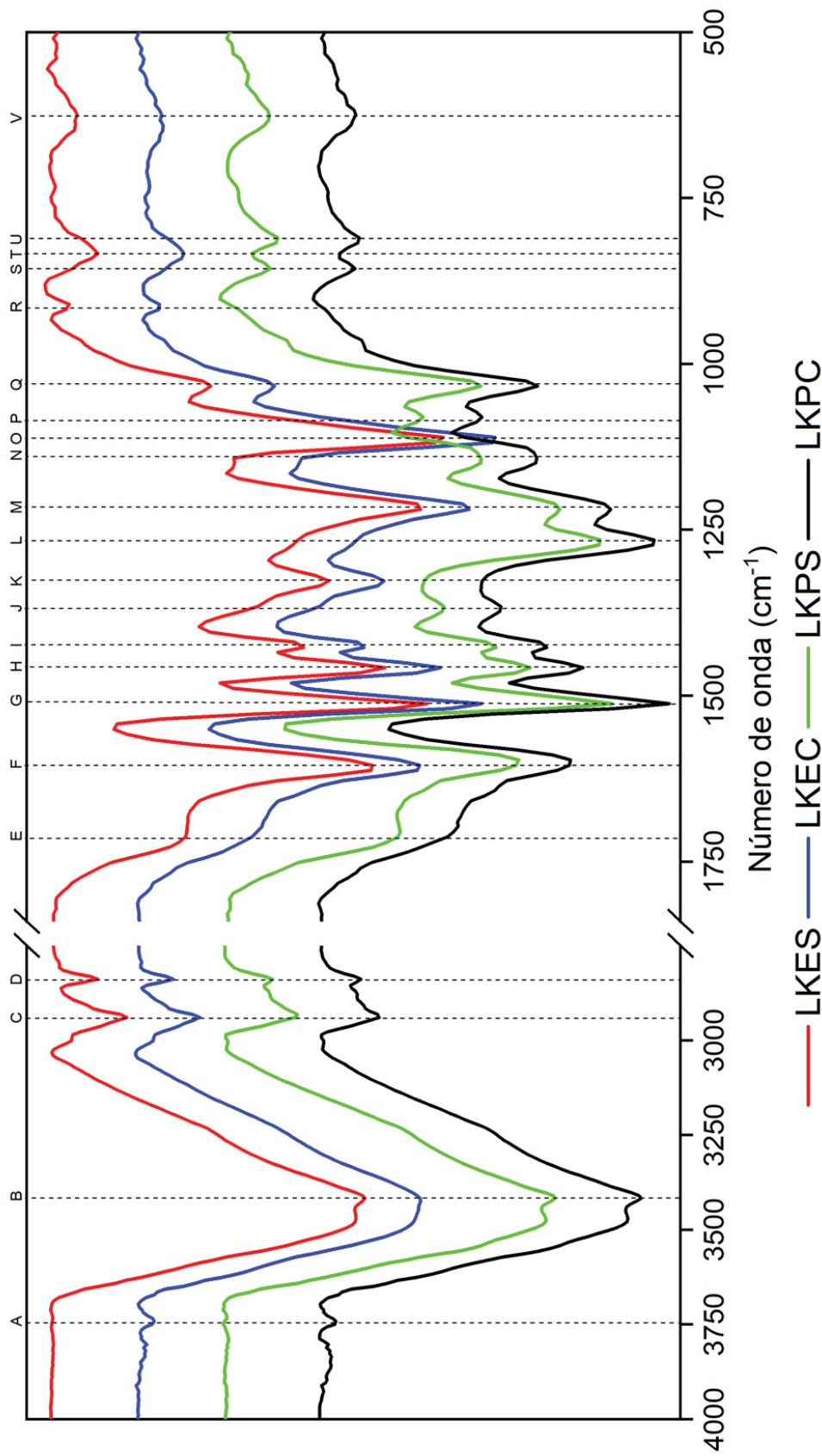
$\gamma$ : estiramento; OT: *overtone*; ass: assimétrica; Ar: grupo aril; -: não participa na separação do componente; x: participa na separação do componente.

FONTE: O autor (2020) com informações de Schwanninger; Rodrigues; Fackler (2011).

#### 4.4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 33 mostra os espectros da análise molecular das ligninas estudadas com os principais grupos funcionais.

FIGURA 33 - ESPECTROS FTIR DAS LIGNINAS ESTUDADAS.



A: 3740 cm⁻¹; B: 3450 cm⁻¹; C: 2940 cm⁻¹; D: 2840 cm⁻¹; E: 1715 cm⁻¹; F: 1600 cm⁻¹; G: 1515 cm⁻¹; H: 1455 cm⁻¹; I: 1425 cm⁻¹; J: 1370 cm⁻¹; K: 1326 cm⁻¹; L: 1270 cm⁻¹; M: 1215 cm⁻¹; N: 1140 cm⁻¹; O: 1115 cm⁻¹; P: 1085 cm⁻¹; Q: 1030 cm⁻¹; R: 915 cm⁻¹; S: 855 cm⁻¹; T: 835 cm⁻¹; U: 810 cm⁻¹; V: 620 cm⁻¹; LKES: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com H₂SO₄; LKEC: lignina kraft de *Eucalyptus* spp. precipitada com HCl; LKPS: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com H₂SO₄; LKPC: lignina kraft de *Pinus* spp. precipitada com HCl.  
FONTE: O autor (2020).



A presença de água livre na análise FTIR é identificada nas bandas entre 3800 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2005), tanto em materiais orgânicos como a madeira (PANDEY, 1999), quanto em materiais inorgânicos (GE et al., 2017). Nas ligninas estudadas, o aparecimento de água livre na banda 3740  $\text{cm}^{-1}$  quando a precipitação ácida é feita com HCl foi a única diferença causada pela ação do agente protonador.

Dentre as semelhanças pode-se observar a ampla faixa de transmitância entre 3500 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  com pico em 3450  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento intramolecular das hidroxilas aromáticas e alifáticas (YAN et al., 2015), as bandas 2940, 2840, 1455 e 1030  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas as vibrações das ligações C-H presentes nos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (TEJADO et al., 2007), o estiramento de ligações C=O não conjugadas na banda 1715  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas 1425, 1515 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento do anel aromático (SALIBA et al., 2001), a banda 1370  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação no plano de hidroxilas fenólicas (TEJADO et al., 2007), a banda 1215  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento das ligações C-C e C-O (VAZ JÚNIOR et al. 2020), a deformação de ligações C-H aromáticos no plano e a deformação primária de C-O em álcoois primários associadas à banda 1031  $\text{cm}^{-1}$  (TEJADO et al., 2007) e, por último, a presença de enxofre evidenciada na banda 620  $\text{cm}^{-1}$  (LIN; DENCE, 1992).

Algumas singularidades em relação a origem das ligninas puderam ser observadas, é sabido que madeiras de folhosas apresentam diferentes quantidades de ligninas dos tipos siringil e guaiacil, enquanto as madeiras de coníferas são compostas principalmente por lignina do tipo guaiacil, essas características ficaram visíveis pois as ligninas de *Eucalyptus* spp. apresentaram as bandas 1326 e 1115  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de lignina siringil, enquanto as bandas 1270, 855 e 810  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de lignina guaiacil (TEJADO et al., 2007) foram encontradas nas ligninas kraft de *Pinus* spp. Foram identificados estiramentos da ligação C-O nas bandas 1085 e 1140  $\text{cm}^{-1}$  exclusivas das ligninas kraft de *Pinus* spp. (SALIBA et al., 2001, AGARWAL; ATALLA, 2010) e deformações da ligação C-H na cadeia fenólica na banda 915  $\text{cm}^{-1}$  nas ligninas de *Eucalyptus* spp. e na banda 835  $\text{cm}^{-1}$  nas ligninas de *Pinus* spp. (SALIBA et al., 2001).

As atribuições químicas das principais bandas observadas na Figura 32 se encontram na Tabela 19.



TABELA 19 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS VIBRACIONAS FTIR DAS LIGNINA KRAFT.

Bandas e Picos (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
Folhosas	Coníferas	
	3740	H <sub>2</sub> O (γ, F)
	3500 - 3100	OH (γ, L)
	2960 - 2925	C-H (γ, ass, F)
	2840	C-H (γ, sim, f)
	1715	C=O (γ, F)
	1600	Anel aromático (γ, m-f)
	1515	Anel aromático (γ, F)
	1425	Anel aromático (γ, m-F)
	1460 - 1450	C-H (γ, m)
	1370	OH fenólico (δ <sub>np</sub> , m)
1326	-	C-O (γ, m) - S
-	1270	C-O (γ, F) - G
	1215	C-C e C-O (γ, f-m)
-	1140	C-O (γ, F)
1115	-	Ar C-H (δ <sub>np</sub> , m) - S
-	1085	C-O (γ, F)
	1030	C-H (δ <sub>np</sub> , m) + C-O (δ, F)
915	835	C-H fenólico (δ <sub>fp</sub> , m)
-	855	Ar C-H (δ <sub>fp</sub> , f-m) - G
-	810	Ar C-H (δ <sub>fp</sub> , f-m) - G
	620	S (γ, F)

γ: estiramento; δ: deformação; ass: assimétrica; sim: simétrica; f: fraca; m: média; F: forte; L: larga; np: no plano; fp: fora do plano; Ar: grupo aril; S: lignina siringil. G: lignina guaicil.

FONTE: O autor (2020) com informações de Lin; Dence (1992), Saliba et al. (2001), Lopes; Fascio (2004), Tejado et al. (2007), Agarwal; Atalla (2010), Vaz Júnior (2015), Yan et al. (2015) e Ge et al. (2017).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As características tecnológicas (dimensões das fibras e composição química) das madeiras são típicas daquelas utilizadas na produção de celulose e papel. Já a densidade básica média da madeira de *Eucalyptus* spp. ( $0,377 \text{ g cm}^{-3}$ ) é inferior a utilizada pelas indústrias.

Para chegar no número kappa desejado a madeira de *Pinus* spp. demandou maior carga alcalina que a madeira de *Eucalyptus* spp. Esta diferença já esperada, pois, é sabido que as madeiras de coníferas são mais difíceis de deslignificar devido à maior presença de ligações do tipo C-C na lignina.

Os melhores rendimentos em precipitação de lignina kraft foram encontrados a pH 4 e temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , tanto para o licor negro de *Eucalyptus* spp. quanto para o licor negro de *Pinus* spp. Para qualquer um dos ácidos utilizados. Contudo, devido a características intrínsecas do tipo de ânion liberado, o ácido sulfúrico proporcionou maior rendimento.

O teor de hidroxilas totais foi maior na lignina kraft de *Eucalyptus* spp. Com o efeito significativo do agente protonador no teor de hidroxilas alifáticas, apenas na lignina kraft de *Pinus* spp.

Ao se utilizar ácido clorídrico na precipitação da lignina a presença de sujidade de enxofre é maior, contudo, o teor de carbono também é maior.

As diferenças encontradas no poder calorífico superior (PCS) são restritas ao tipo de madeira, já o teor de cinzas foi maior quando se utiliza ácido clorídrico como fonte de prótons.

A análise de TGA e DTG mostraram que a precipitação de lignina com ácido clorídrico promove uma menor temperatura de trabalho e maior teor de resíduo, resultado em linha com os teores de cinzas. O melhor resultado do teor de material carbonáceo, diferença entre os resíduos termoestáveis, foi utilizando o ácido sulfúrico como agente protonador.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) apresentou tendência de queda nas ligninas kraft precipitadas com ácido clorídrico.

A análise colorimétrica mostrou que a utilização de ácido sulfúrico diminui a luminosidade da lignina kraft de *Eucalyptus* spp. e tem efeito contrário na lignina kraft de *Pinus* spp. Tanto as diferenças provocadas pelo tipo de lignina quanto as provocadas pelo agente protonador foram perceptíveis a olho nu, bem como

identificadas pela análise de componentes principais dos espectros na região do visível.

Considerando a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) a análise de componentes principais distinguiu os tipos de lignina, contudo a separação referente ao agente protonador foi mais eficiente nas ligninas kraft de *Pinus* spp.

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostrou diferenças claras nas estruturas químicas entre os tipos de lignina. Considerando o agente protonador só foi observado a presença de água livre nas ligninas precipitadas com ácido clorídrico, portanto sem ligação com as moléculas de lignina.

As diferenças espectrais encontradas, mesmo que sutis, mostram que existe influência do agente protonador na estrutura química da lignina. Considerando o maior rendimento em precipitação, menor sujidade de enxofre, menor teor de cinzas, maior temperatura de trabalho, maior teor de material carbonáceo e tendência de maior temperatura de transição vítrea o ácido sulfúrico foi o agente protonador de melhor performance para obtenção de lignina kraft.

Recomenda-se para trabalhos futuros investigar a influência do tipo de ácido na estrutura molecular da lignina kraft por técnicas que permitam determinar a massa molar da lignina, estrutura do oligômero e ligações químicas remanescentes. Além disso recomenda-se uma comparação com a lignina kraft obtida a partir do licor negro residual da industrial.

## REFERÊNCIAS

- ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. **WIREs Computacional Statistics**, Hoboken, v. 2, p. 433-459, 2010.
- ABREU, H. S.; NASCIMENTO, A. M.; MARIA, M. A. Lignin structure and wood properties. **Wood and Fiber Science**, Monona, v. 31, n. 4, p. 426-433, 1999.
- ADLER, E. Lignin chemistry – past, presente and future. **Wood Science and Technology**, Hamburg, v. 11, p. 169-218, 1977.
- AGARWAL, U. P.; ATALLA, R. H. Vibrational spectroscopy. In: HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. (Ed.). **Lignin and Lignans: Advances in Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2010. p. 103-136.
- AGRAWAL, A.; KAUSHIK, N.; BISWAS, S. Derivatives and applications of lignina – An Insight. **The Scitech Journal**, v. 1, n. 7, p. 30-36, 2014.
- ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 131 f. (2003). Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ALVES, E. R.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; COSTA JÚNIOR, E. F. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 16, n. 26, p. 101-220, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D-2244-16**: Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. West Conshohocken, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E2550-7**: Test method for thermal stability by thermogravimetry. West Conshohocken, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E711-06**: Standard test method for melting and crystallization temperatures by thermal analysis. West Conshohocken, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E7194-87**: Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter. West Conshohocken, 2004.
- AMIDON, T. E.; LIU, S. Water-based woody biorefinery. **Biotechnology Advances**, Amsterdam, v. 27, n. 5, p. 542-550, 2009.
- ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 2010. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANDREUCCETTI, M. T. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades**. 2010. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; SANTOS, M. L.; GUASTALDI, A. C. Study of the influence of  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $CO_3^{2-}$  ions in the biomimetic crystallization of amorphous calcium phosphate (ACP) and conversion into octacalcium phosphate (OCP). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4 p. 892-896, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 11941: Madeira – determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, 2003.

BAJPAI, P. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper**. Amsterdam: Elsevier, 2018. v. 1: Raw Material and Pulp Making.

BAJWA, D. S.; POURHASHEM, G.; ULLAH, A. H.; BAJWA, S. D. A concise review of current lignina production, applications, products and their environment impact. **Industrial Crops & Products**, Amsterdam, v. 139, e111526, 2019.

BARNETT, C.; LOFERSKI, K.; WARTMAN, C. **Experimental procedures routinely applied in the wood chemistry laboratory**. Madison: Department of Forest Products, 1982.

BISWAS, R.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B. K. Wet Explosion: a Universal and Efficient Pretreatment Process for Lignocellulosic Biorefineries. **BioEnergy Research**, New York, v. 8, p. 1101-1116, 2015.

BJÖRKMAN, A. Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. **Svensk Papperstidn**, Stockholm, v. 59, p. 477-485, 1956.

BONFATTI JÚNIOR, E. A.; LENGOWSKI, E. C. Colorimetria aplicada à ciência e tecnologia da madeira. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 38, e201601394, 2018.

BONFATTI JÚNIOR, E. A.; LENGOWSKI, E. C.; TAKAHASHI, V. M.; ADUR, G. M.; SILVA, D. A.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; VENSON, I.; MUÑIZ, G. I. B. Briquetagem dos resíduos dos processamentos mecânico e químico de *Pinus* spp. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 36, n. 3, e26522, 2019b.

BONFATTI JÚNIOR, E. A.; RAI, R. A.; BILA, N. F.; LOPES, M. S.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; VIVIAN, M. A. Kraft pulping and papermaking of *Cryptomeria japonica*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 47, n. 124, p. 811-822, 2019a.

BOSCHETTI, W. T. N.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; SATNOS, L. C.; POYARES, L. B. Q. Potential of kraft lignin as an additive in briquete production. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 34, p. 147-152, 2019a.

BOSCHETTI, W. T. N.; LOPES, A. C. P.; RIBEIRO, R. A.; REYES, R. Q.; CARNEIRO, A. C. O. Kraft lignin as na additive in pine and eucalyptus particle composition for briquete production. **Revista Árvore**, v. 43, e430201, 2019b.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucureste v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.

BRUIJNINCX, P. C. A.; GRUTER, G. J.; WESTENBROEK, A.; ENGELEN-SMEETS, E. **Lignin valorisation**. Utrecht: Utrecht University, 2016.

BRUIJNINCX, P. C. A.; RINALD, R.; WECKHUYSEN, R. M. Unlocking the potential of a sleeping giant: lignins as sustainable raw materials for renewable fuels, chemicals and materials. **Green Chemistry**, London, v. 15, p. 4860-4861, 2015.

BURGER, M. L.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Ed Nobel, 1991.

BURNS, D. A.; CIURZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

CACHET, N.; CAMY, S.; MLAYAH, B. B.; CONDORET, J. S.; DELMAS, M. Esterification of organosolv lignin under supercritical conditions. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 58, p. 287-297, 2014.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, Amsterdam, v. 88, n. 4, p. 756-763, 2009.

CARDOSO, M. V. C.; CARVALHO, L. V.C.; SABADINI, E. Solubility of carbohydrates in heavy water. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 353, p. 57-61, 2012.

CHA, Y. L.; ALAM, A. M.; PARK, S. M.; MOON, Y. H.; KIM, K. S.; LEE, J. E.; KWON, D. E.; KANG, Y. G. Hydrothermal-process-based direct extraction of polydisperse lignin microspheres from black liquor and their physicochemical characterization. **Bioresource Technology**, New York, v. 297, e122399, 2020.

CHAFRAN, L. S.; PAIVA, M. F.; FRANÇA, J. O. C.; SALES, M. J. A.; DIAS, S. C. L. Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst. **Heliyon**, Amsterdam, v. 5, n. 5, e01810, 2019.

CHAGAS, B. O.; WOLSKI, T. R.; VIEIRA, O. Influence of the chemical properties of wood on the odor produced by the kraft pulping process. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, Jaipur, v. 6, n. 4, p.1-6, 2019.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 20, n. 2, p. 131-141, 2004.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 51, n. 7, p. 1414-1421, 2010.

CHEN, Y.; WANG, Q.; JIA, Y.; YANG, N.; ZHANG, X. One-step ethanolysis of lignin into small-molecular aromatic hydrocarbons over nano-SiC catalyst. **Bioresource Technology**, New York, v. 226, p. 145-149, 2017b.

CHEN, Y.; ZHANG, Q.; SHU, R.; XU, Y.; MA, L.; WANG, T. Catalytic depolymerization of the hydrolyzed lignin over mesoporous catalysts. **Bioresource Technology**, New York, v. 226, p. 125-131, 2017a.

CHIANG, V. L.; FUNAOKA, M. The difference between guaiacyl and guaiacyl-syringyl lignins in their responses to kraft delignification. **Holzforschung**, Berlin, v. 44, n. 4, p. 309-313, 1990.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2014.

CREMLYN, R. J. **An introduction to organosulfur chemistry**. Hoboken: Wiley, 1996.

CREMONEZ, V. G.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; ANDRADE, A. S.; SILVA, E. L.; KLITZKE, R. J.; KLOCK, U. Wood basic density effect of *Eucalyptus grandis* in the paper making. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 3, e-12420, 2019.

CRIVELLARI, A. C. **Caracterização estrutural das hemiceluloses e de paredes celulares de cana-de-açúcar**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

D'ARRIGO, J. S. **Studies in Interface Science**. Amsterdam: Elsevier. 2011.

DAHLMANN, G.; SCHROETER, M. C. The organocell process: pulping with the environment in mind. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 73, n. 4, p. 237-240, 1990.

DANIEL, D.; KHACHATRYAN, L.; ASTETE, C.; ASTRYAN, R.; MARCULESCU, C.; BOLDOR, D. Sulfur contaminations inhibit depolymerization of kraft lignin. **Bioresource Technology Reports**, Amsterdam, v. 8, e100341, 2019.

DIAS, A. C. C.; MARCHESAN, R.; ALMEIDA, V. C.; MONTEIRO, T. C.; MORAES, C. B. Relação entre a densidade básica e as retrações em madeira de teca. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 9, n. 1, p. 37-44, 2018.

DIESEN, M. **Economics of pulp and paper industry**. 2. ed. Espoo: Puunjalostusinsinöörity, 2007.



DOHERTY, W.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 33, n. 2, p. 259-276, 2011.

DUQUE, A.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, I.; BALLESTEROS, M. Steam Explosion as Lignocellulosic Biomass Pretreatment. In: MUSSATTO, S. I. (Ed.). **Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery**. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 346-368.

EK, M.; GUSTAVSSON, C.; KADIRIC, J.; TEDER, A. Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS. 7., 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** Belo Horizonte: UFV, 2001. p. 99-106.

FAIRMAN, H. S.; BRILL, M. H.; HEMMENDINGER, H. How the CIE 1931 Color-Matching Functions Were Derived from Wright-Guild Data. **Color Research & Application**, Hoboken, v. 22, n. 1, p. 11-23, 1997.

FAN, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHOU, N.; CHEN, P.; CHENG, Y.; ADDY, M.; LU, Q.; OMAR, M. M.; LIU, Y.; WANG, Y.; DAI, L.; ANDERSON, E.; PENG, P.; LEI, H.; RUAN, R. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. **Bioresource Technology**, New York, v. 241, p. 1118-1126, 2017.

FAN, Y.; GAO, J.; CHEN, Y. Color responses of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) to solvent extraction and heat treatment. **Wood Science and Technology**, Hamburg, v. 44, p. 667-678, 2010.

FAULON, J. L.; HATCHER, P. G. Is there any order in the structure of lignin? **Energy & Fuels**, Washington, n. 8, v. 2, p. 402-407, 1994.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, J. C.; PATINO, C. M. O que realmente significa o valor-p? **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, Brasília, n. 41, v. 5, p. 485-485, 2015.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FRANKLIN, G. L. Permanent preparations of macerated wood fibers. **Tropical Woods**, Yale, v. 49, p. 21-24, 1937.

FREITAS, F. P.; JESUS, M. S.; VITAL, B. R.; VEIGA, T. R. L. A.; XISTO, M. F. Potencial da desmetilação da lignina na produção de adesivo para a colagem de lâminas de madeira. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 10, n. 3, p. 216-222, 2019.



GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. 109 f. Tese (Doutorado em Ciências – Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlim, v. 57, n. 3, p. 191-202, 1999.

GAVRILESCU, D. Energy from biomass in pulp and paper mills. **Environmental Engineering and Management Journal**, Iasi, v. 7, n. 5, p. 537-546, 2008.

GE, S.; LIU, Z.; FURUTA, Y.; PENG, W. Adsorption characteristics of sulfur solution by acticarbon against drinking-water toxicosis. **Saudi Journal of Biological Sciences**, Riyadh, v. 24, p. 1355-1360, 2017.

GLANTZ, S. A. **Primer of Biostatistics**. 11. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

GIGLI, G.; CRESTINI, C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges. **Green Chemistry**, London, v. 22, p. 4722-4746, 2020.

GIL, F. **Amendoim: história, botânica e culinária**. São Paulo: SENAC, 2019.

GILLET, S.; AGUEDO, M.; PETITJEN, L.; MORAIS, A. R. C.; LOPES, A. M. C.; ŁUKASIK, R. M.; ANASTAS, P. T. Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. **Green Chemistry**, London, v. 19, n. 18, p. 4200-4233, 2017.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1971. p. 241-266.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 4. ed. New York: Springer, 2018.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para a madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: Edição do autor, 1979.

GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. Produção e composição das polpas não branqueadas. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.). **Branqueamento de Polpa Celulósica**. Viçosa: UFV, 2015. p. 59-115.

GOMIDE, J. L.; NETO, H. F.; REGAZZI, A. J. Caracterização tecnológica, para a produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J. L.; NETO, H. F.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GONÇALEZ, J. C.; SANTOS, G. L.; SILVA JÚNIOR, F. G.; MARTINS, I. S.; COSTA, J. A. Relações entre dimensões de fibras e de densidade ao longo do tronco de *Eucalyptus urograndis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 81-89, 2014.

GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; DELLA LUCIA, R.M.; NAPPO, M.E.; SARTÓRIO, R.C. Densidade e variação dimensional de um híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, v. 33, n. 2, p. 277-288, 2009.

GONÇALVES, M. G. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtiLiber Editora, 2004. p. 165-175.

GONZÁLEZ, G. C.; BUSTILLOS, L. G. T. **Biorrefinerías y Economía Circular**. Ciudad de México: UAM, 2019.

GORDOBIL, O.; MORIANA, R.; ZHANG, L.; LABIDI, J.; SEVASTYANOVA, O. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 83, p. 155-165, 2016.

GOUVÊA, A. F. G.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O. **Extração da lignina kraft de eucalipto e uso para energia**. Curitiba: Appris, 2018.

GOUVÊA, A. F. G.; MAGATON, A. S.; GOMES, C. M.; SILVA, A. O.; COSTA, E. B. Lignina do licor negro kraft de eucalipto: usos, extração e caracterização. In: GOUVÊA, A. F. G.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O. (Ed.). **Extração da lignina kraft de eucalipto e uso para energia**. Curitiba: Appris, 2018. p. 15-40.

GRIGGS, D.; STAFFORD-SMITH, M.; GAFFNEY, O.; ROCKSTRÖM, J.; ÖHMAN, M. C.; SHYAMSUNDAR, P.; STEFFEN, W.; GLASER, G.; KANIE, N.; NOBLE, I. Sustainable development goals for people and planet. **Nature**, London, n. 495, p. 305-307, 2013.

GUERRA, A.; FILPPONEN, I.; LUCIA, L. A.; ARGYROPOULOS, D. S. Comparative evaluation of three lignin isolation protocols for various wood species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 26, p. 9696-9705, 2006.

HART, P. W.; RUDIE, A. W. **The bleaching of pulp**. 5. ed. Atlanta: TAPPI Press, 2012.

HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. Weathering testing of timber – Discoloration. In: IMAMURA, Y. (Ed.). **High-performance utilization of wood for outdoor uses**. Kyoto: Press-Net, 2001. p. 27-32.

HOLLADAY, J. E.; WHITE, J. F.; BOZELL, J. J.; JOHNSON, D. **Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume II- Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin**. Richland: PNNL, 2007.

HEITNER, C.; DIMMEL, D. R.; SCHMIDT, J. A. **Lignin and Lignans: Advances in Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

HINCHEE, M.; BASSA, A. G. M. C.; ROTTMANN, W.; CHANG, S.; KWAN, B. Biotech enhanced levels of syringil lignin improves *Eucalyptus* pulping efficiency. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON *Eucalyptus* PULP, 5., Viçosa. **Proceedings...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2011. p. 8-11.

HU, L.; PAN, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. **BioResources**, Raleigh, v. 6, n. 3, p. 3515-3525, 2011.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D.-J. Kraft lignin biorefinery: a perspective. **Bioresource Technology**, New York, v. 247, p. 1181-1183, 2018.

HUBBE, M. A.; ALÉN, R.; PALEOLOGOU, M.; KANNANGARA, M.; KIHLMAN, J. Lignin recovery from spent alkaline pulping liquors using acidification, membrane separation, and related processing steps: A Review. **BioResources**, Raleigh, v. 14, n. 1, p. 2300-2351, 2019.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF WOOD ANATOMY (IAWA) List of microscopic features for wood identification. **IAWA Bulletin**, Oakland, v. 10, n. 3, p. 226-332, 1989.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of Chemical Terminology: Gold Book**. 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. 4. ed. Timóteo: Edição do autor, 2018.

JACOB, W. S.; BALLONI, E. A. Efeitos da fertilização na qualidade da madeira. **Boletim Informativo IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. C1-C13, 1978.

JARDIM, C. M.; COLODETTE, J. L. Grupos cromóforos da polpa. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.). **Branqueamento de Polpa Celulósica**. Viçosa: Editora UFV, 2015. p. 203-2015.

JEONG, H. J.; CHA, J. Y.; CHOI, J. H.; JANG, K. S.; LIM, J.; KIM, W. Y.; SEO, D. C.; JEON, J. R. One-Pot Transformation of Technical Lignins into Humic-Like Plant Stimulants through Fenton-Based Advanced Oxidation: Accelerating Natural Fungus-Driven Humification. **ACS Omega**, Washington, v. 3, p. 7441-7453, 2018.

JIANG, X.; WANG, G.; LIU, Q. SI, C. Graft copolymerization of acrylic acid on kraft lignin to enhance aniline adsorption from aqueous solution. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 18, n. 1, p. 75-84, 2019.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUAM Y. K.; YAP, Y. L.; LOH, X. L. Toward lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, London, v. 18, n. 5, p. 1175-1120, 2016.

KIM, J. Y.; HWANG, H.; O. S.; KIM, Y.S.; KIM, U. J.; CHOI, J. W. Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 66, p. 57-65, 2014.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; ANDRADE, A. S.; ANZALDO, J. H. **Química da Madeira**. 3. ed. Curitiba: FUPEF, 2005.

KOCUREK, M. J. **Mill control and control systems: quality and testing, environmental corrosion, electrical systems**. Atlanta: TAPPI Press, 1992.

KÖHNKE, J.; GIERLINGER, N.; MATEU, B. P.; UNTERWEGER, C.; SOLT, P.; MAHLER, A. K.; SCHWAIGER, E.; LIEBNER, F.; GINDL-ALTMUTTER, W. Comparison of four thecnical lignins as a resource for electrically conductive carbono particles. **BioResources**, Raleigh, v. 14, n. 1, p. 1091-1109, 2019.

KOUISNI, L.; HINDLE, P. H.; MAKI, K.; PALEOLOGOU, M. The LignoForce System™: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes**, Québec, v. 2, n. 4, p. 6-10, 2012.

KUMANIAEV, I.; SUBBOTINA, E.; GALKIN, M. V.; SRIFA, P.; MONTI, S.; MONGKOLPICHAYARAK, I.; TUNGASMITA, D. N.; SAMEC, J. S. M. A combination of experimental and computational methods to study the reactions during a Lignin-First approach. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, Ahead of print, 2020.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: interactions, properties applications. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 9. P´. 618-641, 2017.

KURPASKA, S.; KIELBASA, P.; SOBOL, Z.; KOKOSZKA, S. Steam Explosion Method: Opportunities for Application in Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biogas Conversion. In: BAL, A. K.; VAVERKOVA, M. (Ed.). **Infrastructure and Environment**. New York: Springer, 2019. p. 345-358.

LANGE, H.; DECINA, S.; CRESTINI, C. Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 49, n. 6, p. 1151-1173, 2013.

LAPIERRE, C. Application of New Methods for the Investigation of Lignin Structure. In: JUNG, H. G.; BUXTON, D. R.; HATFIELD, R. D.; RALPH, J. (Ed.). **Forage cell wall structure and digestibility**. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science of Americo, Soil Science Society of America, 1993. p. 133-166.

LAPPONI, J. C. **Estatística usando Excel**. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 2005.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LEÃO, A. C.; ARAÚJO, A. A.; SOUZA, L. A. C. Interpretação de sistema de gerenciamento de cores para imagens digitais. In: TEIXEIRA, A. C.; BARRÉRE, E.; ABRÃO, I. C. (Ed.). **Web e Multimídia: desafios e soluções**. Poços de Caldas: PUC Minas, 2005. p. 61-96.

LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; KUMODE, M. M. N.; CARNEIRO, M. E.; SATYANARAYNA, K. G. Nanocellulose in the paper making. In: INAMUDDIN, I.; THOMAS, S.; MISHRA, R. K.; ASIRI, A. M. (Ed.). **Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites**. Chan: Springer, 2019. p. 1027-1066.

LETUMIER, F.; AMMALAHTI, E.; SPILA, J.; VOURINEN, T. A facile route of formation of lignin-carbohydrate complexes during alkaline pulping. **Journal of Pulp and Paper Science**, Québec, v. 29, n. 2., p. 42-47, 2003.

LIAO, Y.; KOELEWIJN, S. T.; BOSSCHE, G. V.; AELST, J. V.; BOSCH, S.; RENDERS, T.; NAVARE, K.; NICOLAI, T.; AELST, K.; MAESEN, M.; MATSUSHIMA, H.; THEVELEIN, J.; ACKER, K.; LAGRAN, B.; VERBOEKEND, D.; SELS, B. F. A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production. **Nature**, Washington, v. 367, n. 6481, p. 1-12, 2020.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin: Springer, 1992.

LOGVINENKO, A. D. The geometric structure of color. **Journal of Vision**, Rockville, v. 15, n. 1, p. 1-9, 2015.

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina Klason e Kraft**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOU, H.; ABU-OMAR, M. M. Chemical from lignin. In: Elsevier (Ed.). **Earth Systems and Environmental Sciences**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 573-585.

LOURENÇON, T. V.; HANSEL, F. A.; SILVA, T. A.; RAMOS, L. P.; MUÑIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 154, n. 5, p. 82-88, 2015.

LOURENÇON, T. V. **Fractionation of kraft lignin and potential value-added applications**. 2018. 99 f. These (PhD in Forestry Engineering) - Agricultural Sciences Sector, Federal University of Paraná, Curitiba, 2018.

LUNDQUIST, K. Acidolysis. In: LIN, S.; DENCE, C. W. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer, 1992. p. 289-300.

L'UDMILA, H.; MICHAL, J.; ANDREA, Š.; ALEŠ, H. Lignin, potential products and their market value. **Wood Research**, Bratislava, v. 60, n. 6, p. 973-986, 2015.

MACFARLANE, A. L.; FARID, M. M.; CHEN, J. J. J. **Organosolv delignification of willow**: reaction kinetics, lignin flotation and use. Saarbrücken: Lambert, 2010.

MAGALHÃES, M. A.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; SILVA, C. M. S.; FIALHO, L. F.; FIGUEIRÓ, C. G.; FERREIRA, J. C. Adição de lignina kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 10, n. 2, p. 142-149, 2019.

MAHMOOD, F.; ZHANG, C.; XIE, Y.; STALLA, D.; LIN, J.; WAN, C. Transforming lignin into porous graphene via direct laser writing for solid-state supercapacitors. **RSC Advances**, London, v. 9, p. 22713-22720, 2019.

MANDLEKAR, N.; CAYLA, A.; RAULT, F.; GIRAUD, S.; SALAÜN, F.; MALUCELLI, G.; GUAN, J. P. An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems. In: POLETTTO, M. (Ed.). **Lignin**: Trends and Applications. London: InTechOpen, 2018. p. 209-231.

MARCUS, Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, p. 1346-1370, 2009.

MATSUSHITA, Y.; YASUDA, C. Preparation of anion-exchange resins from pine sulfuric acid lignin, one of the acid hydrolysis lignins. **Journal of Wood Science**, Tokyo, v. 49, p. 423-429, 2003.

MELO, L. F. L. **Extração, caracterização e utilização da lignina da casca do coco verde em poliuretano**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

MELRO, E.; ALVES, L.; ANTUNES, F. E.; MEDRONHO, B. A brief overview on lignin dissolution. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 265, n. 1, p. 578-584, 2018.

MENDONÇA, T. R.; GUTIÉRREZ, L.; VIDAL, C.; REYES, P. **Proceso para elaborar lignina kraft sulfometilada, el que comprende: recuperacion de la lignina kraft por precipitacion acida, modificacion de la lignina kraft con sulfito de sodio y formaldehido, y recuperacion de la lignina kraft sulfometilada por liofilizacion; la lignina kraft sulfometilada; y su uso como depresante de minerales**. Patent: 2017/002197, Chile, 2017.

MIKKOLA, J. P.; SKLAVOUNOS, E.; KING, A. W. T.; VIRTANEN, P. The biorefinery and green chemistry. In: Bogel-Lukasik, R. (Ed.). **Ionic Liquids in the Biorefinery Concept**: Challenges and perspectives. London: The Royal Society of Chemistry, 2016. p. 1-36.



MORI, C. L. S. O.; LIMA, J. T. L.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 137-146, 2005.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G. M. Biomass Pretreatment, Biorefineries, and Potential Products for a Bioeconomy Development. In: MUSSATTO, S. I. (Ed.). **Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery**. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 1-22.

NAGEL, B.; DELLWEG, H.; GIERASCH, M. G. Glossary for chemists of terms used in biotechnology. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, v. 64, n. 1, p. 143-168, 1992.

NAMANE, M.; MATEOS, F. J. G.; SITHOLE, B.; RAMJUGERNATH, D.; MIRASOL, J. R.; CORDERO, T. Characteristics of lignin precipitated with organic acids as a source for valorisation of carbono products. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucarest, v. 5, n. 3-4, p. 355-360, 2016.

NIMZ, H. Beech lignin – Proposal of a constitutional scheme. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Hoboken, v. 13, n. 5, p. 313-321, 1974.

NORBERG, I.; NORDSTRÖM, Y.; DROUGGE, R.; GELLERSTEDT, G.; SJÖHOLM, E. A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 128, n. 6, p. 3824-3830, 2013.

OLIVEIRA, R. C. P.; MATEUS, M.; SANTOS, D. M. F. Chronoamperometric and chronopotentiometric investigation of kraft black liquor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 43, n. 35, p. 16817-16823, 2018.

ÖHMAN, F. **Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor**. 2006. 112 f. Thesis (PhD in Chemical Engineering and Environmental Science) – Department of Chemical Engineering and Environmental Science, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2006.

ÖHMAN, F.; WALLMO, H.; THELIANDER, H. A novel method for washing lignin precipitated from kraft black liquor – Laboratory trials. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 22, n. 1, p. 9-16, 2007.

PANDEY, K. K. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 71, p. 1969-1975, 1999.

PARTHASARATHY, P. NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 58, p. 58-66, 2013.



PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; VITAL, B. R.; OLIVEIRA, A. C.; CANAL, W. D. Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 46, n. 2, p. 235-242, 2016.

PEREIRA, R. P. W. **Sistemas modelos de formação de lignina utilizando recursos sintéticos e celulares de *Eucalyptus grandis* (Hill ex Maiden)**. 2009. 172 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 126, p. 7-12, 2012.

QU, W.; XUE, Y.; GAO, Y.; ROVER, M.; BAI, X. Repolymerization of pyrolytic lignin for producing carbon fiber with improved properties. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 95, p. 19-26, 2016.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A.; FEDERICK JÚNIOR, W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L. MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, Washington, v. 311, n. 5760, p. 484-489, 2006.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, Washington, v. 344, n. 6185, p. 709-719, 2014.

RAGNAR, M.; BACKA, S. Post-final reactor alkali charge in oxygen delignification for improved chlorine dioxide bleachability of softwood kraft pulp. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucarest, v. 39, n. 5-6, p. 499-509, 2005.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

REE, R.; ANNEVELINK, B. **Status Report Biorefinery 2007**. Wageningen: WUR, 2007.

REZENDE, M. A.; ESCOBEDO, J. F.; FERRAZ, E. S. B. Retratibilidade volumétrica e densidade aparente da madeira em função da umidade. **IPEF**, Piracicaba, n. 39, p. 33-40, 1988.

RIBEIRO, R. A.; VAZ JÚNIOR, S.; JAMEEL, H.; CHANG, H. M.; NARRON, E.; JIANG, X.; COLODETTE, J. L. Chemical study of kraft lignin during alkaline

delignification of *E. urophylla* x *E. grandis* hybrid in low and high residual effective alkali. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 7, p. 10274-10282, 2019.

RIDLEY, M. **Evolução**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2007.

RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATOS, J. L. M. Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 267-273, 2004.

ROBUSTI, C.; VIANA, E. F.; FERREIRA JÚNIOR, F.; GOMES, I. **Celulose e Papel**: Papel. São Paulo: SENAI, 2014.

ROGGO, Y.; CHAULUS, P.; MAURES, L.; LEMA-MATINEX, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 44, p. 683-700, 2007.

SAKAKIBARA, A. A structural model of softwood lignin. **Wood Science and Technology**, Leuschnerstr, v. 14, n. 2, 89-100, 1980.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SAMENI, J.; JAFFER, S. A.; TJONG, J.; SAIN, M. Advanced applications for lignin Micro- and Nano-based Materials. **Current Forestry Reports**, Berna, v. 6, p. 159-171, 2020.

SANNIGRAHI, P.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. Cellulosica biorefineries: unleashing lignin opportunities. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, Amsterdam, v. 2, n. 5-6, p. 383-393, 2010.

SANTOS, F.; COLODETTE, J. L.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia & Biorrefinaria**: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais. Viçosa: Edição dos autores, 2013.

SANTOS, F.; QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; SOUZA, C. J. A.; NICK, C. Subprodutos da agroindústria sucroenergética. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J. L.; QUEIROZ, J. H. (Ed.). **Bioenergia & Biorrefinaria**: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais. Viçosa: Edição dos autores, 2013. P. 105-130.

SANTOS, P. S. B.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 55, p. 149-154, 2014.

SANTOS, R. B.; CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; CHANG, H.; JAMEEL, H. Lignin structural variation in hardwood species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 60, n. 19, p. 4923-4930, 2012.

SARKANEN, K.; SCHUERCH, C. Conductometric determination of phenolic groups in mixtures such as isolated lignin. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, n. 8, p. 1245-1250, 1955.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE (SCAN). **SCAN-N 2:88**: Total, active and effective alcali. Stockholm, 1988.

SCHMIDT, M.; SCHWARTZBERG, A. M.; PERERA, P. N.; WEBER-BARGIONI, A.; CARROL, A.; SARKAR, P.; BOSNEGA, E.; URBAN, J. J.; SONG, J.; BALAKSHIN, M. Y.; CAPANEMA, E. A.; AUER, M.; ADAMS, P. D.; CHIANG, V. L.; JAMES SCHUCK, P. Label-free in situ imaging of lignification in the cell wall of low lignin transgenic *Populus trichocarpa*. **Plant**, Hoboken, v. 230, p. 589-597, 2009.

SCHOLTZE, B.; HANSER, C.; MEIER, D. J. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and <sup>13</sup>C-NMR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 58-59, p. 387-400, 2001.

SCHOLTZE, B.; MEIER, D. J. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin): Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 60, n. 1, p. 41-54, 2001.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; FACKLER, K. A. A review of bands assignments in near infrared spectra of wood and wood components. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 19, p. 287-308, 2011.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada**. 2015. 199p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 2012. 99p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SEGURA, T. E. S.; ZANÃO, M.; SANTOS, J. R. S.; SILVA JÚNIOR, F. G. Kraft pulping of the main hardwoods used around the world for pulp and paper production. In: TAPPI PEERS CONFERENCE, 2012. Savannah. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI Press, 2012. p. 1592-1599.

SEGURA, T. E. S.; SANTOS, J. R. S.; SARTO, C.; SILVA JÚNIOR, F. G. Effect of kappa number variation on modified pulping of *Eucalyptus*. **Bioresources**, Raleigh, v. 11, n. 4, p. 9842-9855, 2016.

SEGURA, T. E. S.; VIVIAN, M. A.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; SARTO, C.; SCHMIDT, F.; SILVA JÚNIOR, F. G. Effectiveness of the H-factor for controlling

*Eucalyptus* kraft pulping. **Scientia forestalis**, Piracicaba, v. 47, n. 124, p. 791-798, 2019.

SEIDEL, A. **Characterization and Analysis of Polymers**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Cambridge: Academic Press, 1993.

SERVIÇO NACIONAL DE APENDIZAGEM INDUSTRIAL (SENAI). **Celulose**. São Paulo: Editora Senai, 2018.

SHI, H.; YU, P.; Comparison of grating-based near-infrared (NIR) and Fourier transform mid-infrared (ATR-FT/MIR) spectroscopy based on spectral preprocessing and wavelength selection for the determination of crude protein and moisture content in wheat. **Food Control**, Amsterdam, v. 82, p. 57-65, 2017.

SILVA JÚNIOR, F. G. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides***. 205. 157 f. Tese (Livre Docência em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SILVA, S. H. F.; GORDOBIL, O.; LABIDI, J. Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 583-591, 2020.

SILVA, W. L.; RIBEIRO, J. C. T.; COSTA JÚNIOR, E. F.; COSTA, A. O. S. Reduction efficiency prediction of CENIBRA's recovery boiler by direct minimization of gibbs free energy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 603-611, 2008.

SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (2006).

SMOOK, G. **Handbook for pulp and paper technologists**. 4. ed. Atlanta: TAPPI Press, 2016.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**. 12. ed. Hoboken: Wiley, 2016.

SUN, R. **Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels**. Amsterdam: Elsevier, 2010.

SZWACKI, N. G.; SADRZADEH, A.; YAKOBSON, B. I. B<sub>80</sub> Fullerene: An *Ab Initio* Prediction of Geometry, Stability, and Electronic Structure. **Physical Review Letters**, Ridge, v. 98, e166804, 2007.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I. M.; MURPHY, A. **Plant physiology and development**. 6. ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2015.

TANAHASHI, M.; TAMABUCHI, K.; GOTO, T.; AOKI, T.; KARINA, M.; HIGUCHI, T. Characterization of steam-exploded wood II. **Wood Research**, Bratislava, v. 75, n. 1, p. 1-12, 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 204 cm-17**: Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, 2017.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 257 sp-14**: Sampling and preparing wood for analysis. Atlanta, 2014.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 258 om-16**: Basic density and moisture content of pulpwood. Atlanta, 2016a

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 222 om-15**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 2015a

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 211 om-16**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta, 2016b

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 650 om-15**: Solids content of black liquor. Atlanta, 2015b.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T 236 om-13**: Kappa number of pulp. Atlanta, 2013.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, p. 1655-1663, 2007.

TIAN, X.; FANG, Z.; SMITH JUNIOR, R. L.; WU, Z.; LIU, M. Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives. In: FANG, Z.; SMITH JUNIOR, R. L. (Ed.). **Production of Biofuels and Chemicals from Lignin**. Singapore: Springer, 2016. p. 3-34.

TOLBERT, A.; AKINOSHO, H.; KHUNSUPAT, R.; NASKAR, A. K.; RAGAUSKAS, A. J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, Hoboken, v. 6, n. 8, p. 836-856, 2014.

TOMARI, P. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucureste, v. 44, n. 1-3, p. 53-58, 2010.

TOROK, B.; DRANSFIELD, T. **Green Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2017.

TORRES, L. A. Z.; WOICIECHOWSKI, A. L.; TANOBE, V. O. A.; KARP, S. G.; LORNCI, L. C. G.; FAULDS, C.; SOCCOL, C. R. Lignin as a potential source of high-

added value compounds: A review. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 263, e121499, 2020.

TOSATO, F.; BARROS, E. V.; CUNHA, D. A.; SANTOS, F. D.; CORRÊA, T.; NUNES, A.; JASTROW, I.; SILVEROL, M. A.; PINHEIRO, L. U.; SEABRA, A. C.; FILGUEIRAS, P. R.; NETO, A. C.; WANG, L.; FERREIRA, E. C.; ROMÃO, W. Analysis of fuels by photometry, portable NIRS and <sup>1</sup>H NMR - A comparison with standard techniques. **Química Nova**, São Paulo, v. 43, n. 2, p. 155-167, 2020.

TRIVEDI, P.; FARDIM, P. **Recent Advances in Cellulose Chemistry and Potential Applications**. In: FANG, Z.; SMITH, R. L.; TIAN, X. (Ed.). *Production of Materials from Sustainable Biomass Resources*. Singapore: Springer, 2019. p. 99-115.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Draft inventory of U.S. Greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2018**. Washington: EPA, 2020.

VALLEJOS, M. E.; ZAMBON, M. D.; AREA, M. C.; CURVELO, A. A. S. Low liquid-solid ratio fractionation of sugarcane bagasse by hot water autohydrolysis and organosolv delignification. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 65, p. 349-353, 2015.

VAZ JÚNIOR, S. **Análise Química da Biomassa**. Brasília: Embrapa, 2015.

VAZ JÚNIOR, S.; MAGALHÕES, W.; COLNAGO, L. A.; LEAL, W. G. O. **Metodologia de caracterização físico-químico de lignina kraft**. Brasília: Embrapa, 2020.

VIDAURRE, G. B.; PEREIRA, M.; BOSCHETTI, W. T. N.; PATT, R.; COLODETTE, J. L.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, M. N. F. NSSC pulping of fast growing tress. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 33, n. 3, p. 404-413, 2018.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **BioResources**, Raleigh, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.

VIVEKANAND, V.; OLSEN, E. F.; EIJSINH, V. G. H.; HORN, S. J. Effect of different steam explosion conditions on methane potential and enzymatic saccharification of birch. **Bioreseource Technology**, Amsterdam, v. 127, p. 343-349, 2013.

VIVIAN, M. A.; SEGURA, T. E. S.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; SARTO, C.; SCHMIDT, F.; SILVA JÚNIOR, F. G.; GABOV, K.; FARDIM, P. Wood quality of *Pinus taeda* and *Pinus sylvestris* for kraft pulp production. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 105, p. 183-191, 2015.

VIVIAN, M. A.; SILVA JÚNIOR, F. G. Efeito da antraquinona na curva de cozimento kraft para madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 37, n. 92, p. 457-464, 2017.

VIVIAN, M. A.; SILVA JÚNIOR, F. G.; FARDIM, P.; SEGURA, T. E. S. Evaluation of yield and lignina extraction from *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* wood.



chips with the hydrotropic compound Sodium Xylenesulphonate (SXS). **Bioresources**, Raleigh, v. 12, n. 3, p. 6723-6735, 2017.

VROOM, K. E. The H factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. **Pulp and Paper Magazine of Canada**, Toronto, v. 58, n. 3, p. 228-231, 1957.

WALLBERG, O.; LINDE, M.; JONSSON, A. Extraction of lignin and hemiceluloses from black liquor. **Desalination**, Amsterdam, v. 199, n. 1-3, p. 413-414, 2006.

WASTOWSKI, A. D. **Química da Madeira**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2018.

WERTZ, J. L.; DELEU, M.; COPPÉE, S.; RICHEL, A. **Hemicelluloses and lignin in biorefineries**. Boca Raton: CRC Press, 2019.

WILD, P. J.; HUIJGEN, W. J. J. J.; KLOEKHORST, A.; CHOWDARI, R. K.; HEERES, H. J. Biobased alkylphenols from lignins via a two-step pyrolysis-Hydrodeoxygenation approach. **Bioresource Technology**, New York, v. 229, p. 160-168, 2017.

YAN, P.; XU, Z.; ZHANG, C.; LIU, X.; XU, W.; ZHANG, Z. C. Fractionation of lignin from *Eucalyptus* bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids. **Green Chemistry**, London, v. 17, p. 4913-4920, 2015.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WESCKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, p. 3552-3599, 2010.

ZADEH, E. Z.; ABDULKHANI, A.; SAHA, B. Characterization of fast pyrolysis bio-oil from hardwood and softwood lignin. **Energies**, Basel, v. 13, n. 4, e887, 2020.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZARUBIN, M. J.; ALEKSEEV, S. R.; KRUTOV, S. M. **Hydrolysed lignin: Structure and perspectives of transformation into low molecular products**. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed.). *Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers*. Cambridge: Woodhead, 1999. p. 155-160.

ZHANG, A.; LU, F.; SUN, R. C.; RALPH, J. Isolation of Cellulolytic Enzyme Lignin from Wood Preswollen/Dissolved in Dimethyl Sulfoxide/N-Methylimidazole. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 6, p. 3446-3450, 2010.

ZHANG, H.; BAI, Y.; ZHOU, W.; CHEN, F. Color reduction of sulfonated *Eucalyptus* kraft lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 97, p. 201-208, 2017.



ZHU, W. **Precipitation of kraft lignin**. 2015. 74 f. Thesi (PhD in Chemistry) – Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2015.

ZHU, W.; THELIANDER, H. Precipitation of lignin from softwood black liquor: An investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. **BioResources**, Raleigh, v. 10, n. 1, p. 1696-1714, 2015.

ZOBEL, B. J.; BUIJTENEN, J. P. **Wood variation: Its causes and control**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989.